

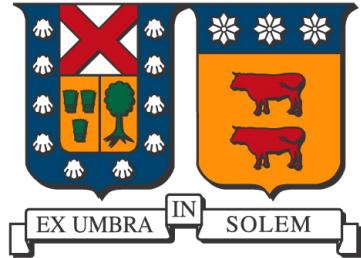
2018

EFFECTO DE UTILIZAR CROMO COMO SURFACTANTE METÁLICO SOBRE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO DE PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE ORO

ROCO ZUÑIGA, ROBERTO CARLOS

<http://hdl.handle.net/11673/43329>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA



Universidad Técnica Federico Santa María
Departamento de Física

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias,
mención Física

Efecto de utilizar cromo como surfactante metálico sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas ultradelgadas de oro

Roberto Carlos Roco Zúñiga

Valparaíso, Chile
Octubre 2018

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de utilizar cromo como surfactante metálico sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas ultradelgadas de oro. Para esto se propusieron los siguientes tres objetivos específicos: 1) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre el espesor de percolación. 2) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre la dependencia de temperatura de la resistencia. 3) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre el envejecimiento de la resistencia eléctrica. La metodología se basó en la fabricación de películas ultradelgadas de oro (espesor menor que 20 nm), sobre un sustrato aislante(mica), con una capa intercalada de un surfactante metálico (cromo). Para el objetivo 1, se propuso fabricar muestras con distintos espesores en torno a la percolación, caracterizar sus resistencia a temperatura ambiente y su morfología mediante AFM o STM. Para el objetivo 2, se propuso caracterizar la dependencia en temperatura de la resistencias de las muestras fabricadas en el objetivo 1. Para el objetivo 3, se propuso caracterizar la dependencia en el tiempo (envejecimiento) de la resistencia en muestras antes y después del espesor de percolación. El conjunto de estos resultados, permitió comparar los resultados con las predicciones teóricas con respecto al tema de percolación. .

Agradecimientos y dedicatoria

En primer lugar deseo agradecer a Ricardo, mi profesor guía, ya que su ayuda y apoyo fue fundamental para poder realizar este trabajo. También deseo agradecer al profesor Gonzalo Fuster, quien interesado en mi proyección me incentivó a entrar al programa. Durante este proceso he sentido el apoyo de muchos colegas y compañeros que hicieron mucho más gratas las horas de estudio. Particularmente deseo nombrar a Claudio y Rodrigo que sustuvieron en sus espaldas la coordinación de introducción a la física mientras yo terminaba este proceso, haciendo entre dos un trabajo de tres o más y también a María Luisa, mi compañera de estudio en la etapa de los ramos.

Dedico este trabajo a mi familia y a todas las personas de alma docente, a todos los que se nutren de la mirada alegre del estudiante que aprende.

‘Donde haya un árbol que plantar, plántalo tú. Donde haya un error que enmendar, enmiéndalo tú. Donde haya un esfuerzo que todos esquivan, hazlo tú. Sé tú el que aparta la piedra del camino.’

Gabriela Mistral

Índice general

Resumen	I
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivo general	3
1.3. Objetivos específicos	3
2. Teoría	4
2.1. Depósito físico de vapor	4
2.2. Evaporación por calentamiento resistivo	4
2.3. Pulverización catódica (sputtering)	4
2.4. Tipos de crecimiento	4
2.4.1. Volmer-Weber (crecimiento por islas)	5
2.4.2. Frank-Van der Merwe (crecimiento capa a capa)	5
2.4.3. Stranki-Krastanov	6
2.5. Resistividad	6
2.6. Resistividad usando $R_{cuadrado}$	7
2.7. Espesor de Percolación	7

2.8. Envejecimiento	8
3. Experimento	9
3.1. Montaje experimental	9
3.1.1. Sistema de evaporación de cromo y oro para formación de láminas ultra-delgadas	9
3.1.2. Dedo frío	11
3.1.3. Sistema de adquisición de datos	11
3.2. Modificaciones al equipamiento	11
3.3. Protocolo de trabajo	12
3.3.1. Protocolo general del experimento	12
3.3.2. Protocolo de manipulación inicial	12
3.3.3. Protocolo de manipulación tras la modificación	13
4. Resultados, análisis y conclusión	15
4.1. Resultados y análisis	15
4.1.1. Estudio del efecto del surfactante metálico sobre el espesor de percolación	15
4.1.2. Dependencia de la temperatura	17
4.1.3. Morfología y análisis de rugosidad	20
4.1.4. Envejecimiento	22
5. Conclusiones generales	25
6. Trabajos futuros	26
Bibliografía	27

Índice de cuadros

4.1. Datos de la interpolación de la muestra M38	20
4.2. Tabla de datos de rugosidad media RMS (σ) para diferentes tamaños de imágenes.	21

Índice de figuras

1.1.	Representación de colisiones más comunes del electrón.	2
1.2.	Representación de evaporación usando Cromo como surfactante.	3
2.1.	Representación de crecimiento mediante el modelo Volmer-Weber.	5
2.2.	Representación de crecimiento mediante el modelo Frank-Van der Merwe.	5
2.3.	Representación de crecimiento mediante el modelo Stranki-Krastanov.	6
2.4.	Modelo de Yajadda (a) Ejemplo de una muestra cuadrada de oro con arreglo de islas 5x5 (b) Circuito equivalente del arreglo. .	7
3.1.	Esquema de sistema de evaporación, vista frontal. .	10
3.2.	Esquema de sistema de evaporación, vista lateral. .	11
4.1.	Resistividad, usando $R_{cuadrado}$, <i>ex situ</i> a temperatura ambiente en función del es- pesor t (thickness) para láminas Oro/Mica evaporada a Temperatura ambiente (RT) (símbolo cuadrado), Oro/Cromo/Mica evaporados a 90°C (símbolos redon- dos) y Cromo/Mica a 90°C (símbolo triangular). .	15
4.2.	Resistencia de láminas de oro sobre mica respecto del espesor de muestras eva- poradas y medidas <i>in situ</i> . Mc3 fue evaporada a razón de 0,1 Å/s a 0,2 Å/s y mc5 a razón de 0,2 Å/s a 0,3 Å/s. .	16

4.3. Dependencia de la resistencia respecto de la temperatura. En azul la muestra M38 (con 0,8 nm de cromo y 0,6 nm de oro), en verde la muestra M31 (con 0,8 nm de cromo y 1,4 nm de oro) y en negro la muestra M28 (con 0,8 nm de cromo y 1,8 nm de oro).	17
4.4. Dependencia de la resistencia respecto de la temperatura en láminas de oro obtenidas por Yajadda [9]. S1 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 21 segundos y $63,4 \text{ k}\Omega$; S2 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 22 segundos y $46,4 \text{ k}\Omega$; S3 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 24 segundos y $6,49 \text{ k}\Omega$ y S4 tiene un espesor de 17 nm, depositada durante 50 segundos y $0,0129 \text{ k}\Omega$	18
4.5. Interpolación de la curva de Yajadda. $R(300) = 480 \text{ }\Omega$, $\alpha = 6,67 \cdot 10^{-4}$, $\eta = 0,053 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 20 \cdot 10^{-4}$, $L(300) = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\gamma = 3 \cdot 10^{-6}$, $E_c/k = 100 \text{ eV}$	18
4.6. Interpolación exponencial de la dependencia en temperatura de la muestra M38.	19
4.7. Morfología a) lámina de Oro/Cromo/Mica y b) lámina de Oro/Mica.	20
4.8. Análisis de rugosidad en muestras con 0,8 nm de cromo y 0,6 nm de oro (M37 y M38).	21
4.9. Envejecimiento de lámina de cromo de 0,8 nm de espesor.	22
4.10. a) Dependencia del tiempo de la resistencia eléctrica durante el depósito de oro sobre mica. En las zonas I, el material fue depositado sobre la lámina, en las zonas II no se deposita material. En la zona media I, se logró la percolación. b) Aumento de la dependencia del tiempo de la resistencia eléctrica antes de la percolación y c) después de la percolación.	22
4.11. Envejecimiento de lámina de cromo antes al depósito de oro.	23
4.12. Envejecimiento de lámina de Oro/Cromo/Mica una vez terminada, sin exponerla al ambiente.	23
4.13. Presencia de oxidación en la película Oro/Cromo/Mica al exponer al ambiente.	24

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

La miniaturización que ha alcanzado la tecnología actual, ha resultado de un proceso de constantes desafíos que ha abordado la electrónica desde hace más de 50 años [1]. En 1965, Gordon Moore establece su conocida Ley de Moore, planteando que el número de transistores en un procesador aumentará exponencialmente, duplicándose cada 1 o 2 años [1]. Uno de los problemas que ha aparecido al mantener este ritmo de crecimiento, está relacionado con cómo conducir la corriente eléctrica a través de “líneas” que han debido ser cada vez más delgadas.

Desde hace más de 100 años [3], aparecieron las primeras evidencias que al disminuir el espesor de una muestra se induce un aumento de la resistencia eléctrica superior, correspondiente al cambio en su dimensión. Esto es, considerando la definición de resistencia eléctrica:

$$R = \frac{\rho l}{tw}$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica del material, l es el largo de la película, t el espesor de la película y w el ancho de ella.

Al disminuir el espesor de la muestra, el aumento de resistencia medido sólo puede ser explicado a través de un aumento de la resistividad de la muestra. En la literatura este efecto es conocido como “efecto de tamaño sobre la resistividad eléctrica”.

Esencialmente, son tres los mecanismos de colisión microscópicos que controlan la resistividad eléctrica de una película delgada: electron-superficie, electrón borde de grano y electrón-fonón [5].

Con la idea de controlar el aumento de resistividad de la muestra, la morfología puede ser modificada disminuyendo el efecto de alguno de ellos. La componente electrón-fonón viene dada por la temperatura a la que se encuentra la muestra, por lo que son los otros dos mecanismos los que pueden ser controlados[5].

Para disminuir el efecto electrón-borde de grano se necesita aumentar el tamaño de los granos que componen la muestra. Esto se puede lograr fácilmente aumentando la temperatura a la cual se deposita ésta. Sin embargo, un aumento en esta temperatura, aumenta además la rugosidad superficial de la muestra, lo que hace crecer la resistencia, siendo necesario encontrar una temperatura óptima de fabricación que disminuya un efecto y no aumente demasiado el otro.

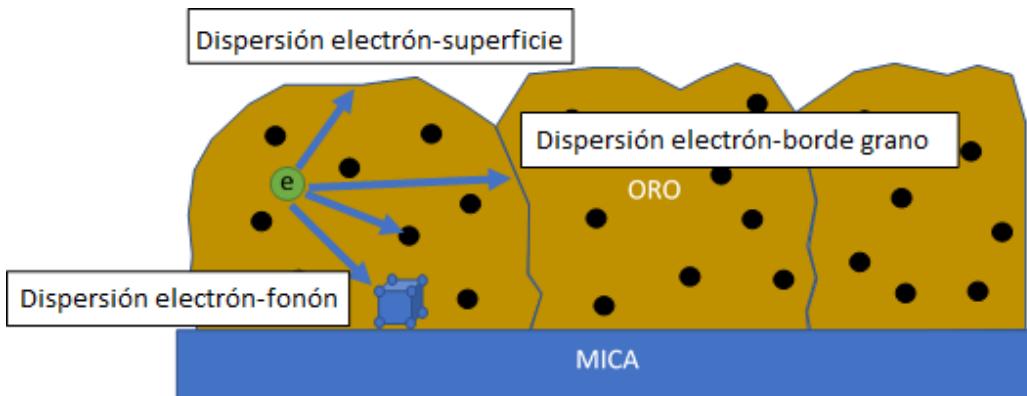


Figura 1.1: Representación de colisiones más comunes del electrón.

Por otro lado, en los transistores actuales, en las líneas que conducen la corriente eléctrica su dimensión menor está llegando a los 10 nm [1]. Al alcanzar este valor aparece otro problema que puede generar un aumento en la resistencia y que no proviene de los efectos de tamaño, si no más bien de un problema de “percolación”.

Las etapas iniciales de la fabricación de la película (por ejemplo, del depósito al vacío sobre un sustrato sólido) no se producen necesariamente mediante el crecimiento de una película de espesor uniforme capaz de proporcionar trayectorias inequívocas para el transporte electrónico. Por el contrario, incluso si es posible establecer una corriente a través de la muestra, el transporte puede ser más parecido al flujo de un líquido a través de un medio poroso, es decir, un proceso percolativo mas que un proceso conductivo.

El paso de un comportamiento al otro, implica la formación de reconexiones de largo alcance dentro del material; que ocurre en el llamado umbral de percolación. Si se trata de películas muy finas, no se alcanza este límite de percolación, por lo que se espera un comportamiento eléctrico no metálico. En el umbral de percolación, las películas se caracterizan por una alta resistencia y un coeficiente de temperatura negativo, lo que implica que la resistividad disminuye a medida que la temperatura aumenta [4]. Podemos entonces entender el espesor de percolación como el umbral en que la película pasa de tener un comportamiento no metálico a uno que sí lo es.

El espesor de percolación aumenta a medida que la temperatura de substrato aumenta [4].

Un surfactante es cualquier material que funcione activando propiedades en la superficie (su nombre es un acrónimo inglés: “surfactant”, de surface, superficie; active, activo, y -ant, -ante). El espesor de percolación de la película depende del sistema particular que se utilice como surfactante de la ella [6] y de las condiciones de fabricación, como la temperatura del sustrato, la temperatura de recocido [7] y la velocidad de depósito[4].

Resumiendo, por un lado se quiere aumentar la temperatura de substrato para hacer granos más grandes, sin embargo esto aumenta el espesor de percolación. O sea, aumenta la resistencia de la muestra para un espesor dado.

Una forma de solucionar este problema es modificando el espesor de percolación a través del depósito de un surfactante metálico entre la película y la Mica.

El uso de surfactantes demuestra tener importantes efectos en el comportamiento de las películas delgadas. Investigar las diferentes combinaciones posibles puede abrir campo a variados usos en ciencia y tecnología. De esta manera, el presente trabajo pretende contribuir entregando datos experimentales y un análisis detallado para la fabricación de láminas ultra delgadas con una combinación hasta ahora no documentada.

Por otro lado, a pesar que el cobre es el foco de atención de la industria de semiconductores por su uso para la conducción eléctrica, el oro sigue siendo el punto de partida de toda investigación

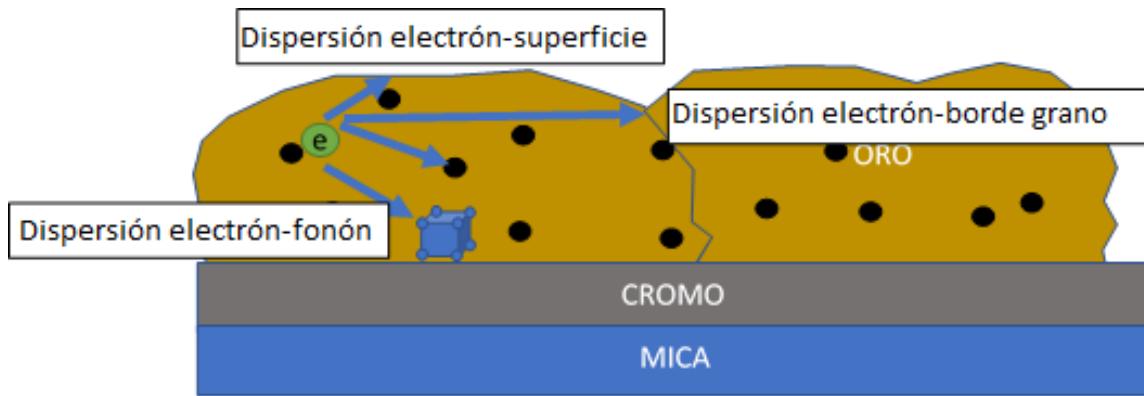


Figura 1.2: Representación de evaporación usando Cromo como surfactante.

de este tipo por la facilidad que presenta para su uso en la fabricación de láminas delgadas y su prácticamente nula oxidación en condición ambiente. Un trabajo reciente mostró que en muestras de 10 nm de oro sobre 0.8 nm de Cr sobre mica, la temperatura óptima que minimizaba el efecto de dispersión electrón-borde de grano, permitiendo ver el efecto de dispersión electrón-superficie, fue aproximadamente 90°C [4].

1.2. Objetivo general

El objetivo general de esta tesis fue estudiar el efecto de utilizar cromo como surfactante metálico sobre las propiedades de transporte eléctrico de películas ultra delgadas de oro.

1.3. Objetivos específicos

- 1) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre el espesor de percolación.
- 2) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre la dependencia de temperatura de la resistencia.
- 3) Estudiar el efecto del surfactante metálico sobre el envejecimiento de la resistencia eléctrica.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Depósito físico de vapor

Los depósitos físicos de vapor (PVD por su sigla en inglés: Physical Vapor Deposition) son tecnologías de depósitos al vacío para la preparación de películas delgadas metálicas. Esta sigla agrupa todas las técnicas que consisten en la sublimación o evaporación de un material que se condensa sobre un sustrato y las pulverizaciones catódicas asistidas por plasma.

2.2. Evaporación por calentamiento resistivo

Consiste en montar el material en un contenedor helicoidal o de canastillo, hecho de metal refractario, comúnmente tungsteno o molibdeno, por el que se hace circular una corriente eléctrica que lo calienta, así a su vez se calienta el material hasta sublimarse o evaporarse, el vapor viaja hasta el sustrato donde se deposita formando la película delgada.

2.3. Pulverización catódica (sputtering)

Consiste en la evaporación de un metal al bombardearlo con iones energéticos. Debido a las colisiones, existe un intercambio de momento entre los iones y el material, provocando que los átomos cerca de la superficie salgan expulsados.

2.4. Tipos de crecimiento

Cuando se construyen capas ultra delgadas de oro u otro metal, los átomos de metal se van depositando sobre la superficie de diferentes formas. Existen descripciones de tres modos de

crecimiento de granos en películas ultra delgadas, ellas son:

2.4.1. Volmer-Weber (crecimiento por islas)

Es el más frecuente y ocurre cuando la capa y el substrato están formados por materiales disimilares o bien tienen una estructura cristalina diferente. El crecimiento no es uniforme, se forman pequeños núcleos aislados sobre la superficie del substrato, los cuales prevalecen cuando los átomos que alcanzan la superficie tiene una energía de adsorción baja, por lo que tienden a interactuar más entre ellos que con la superficie.

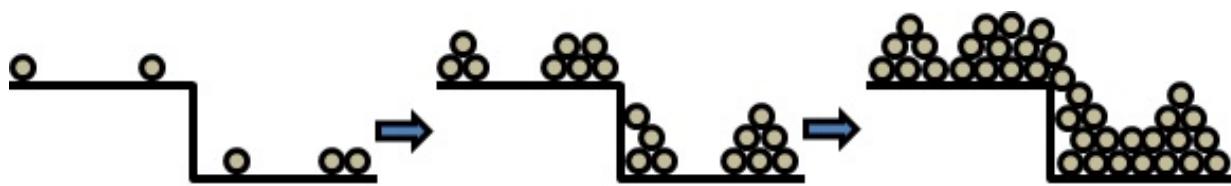


Figura 2.1: Representación de crecimiento mediante el modelo Volmer-Weber.

2.4.2. Frank-Van der Merwe (crecimiento capa a capa)

Este mecanismo prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan una estructura cristalina y de enlace entre los átomos similar. Este modo de formación de capas está favorecido en sistemas epitaxiales cuando la interacción entre el substrato y los átomos de la película es favorable (es decir, la energía libre interfacial es baja) y, al mismo tiempo, el desajuste de red cristalina (al pasar del substrato a la película) es pequeño.

En superficies cristalinas se forman escalones. En estos casos se ha podido demostrar que el crecimiento de algunos materiales se verifica en capas monoatómicas, a través de la difusión de los adátomos sobre la superficie de las terrazas.

Existe un espesor crítico a partir del cual la estructura de la capa se hace inestable y el crecimiento deja de ser uniforme, pasando al modo Volmer-Weber. La combinación de ambos modos es conocida como el mecanismo Stranki-Krastanov.

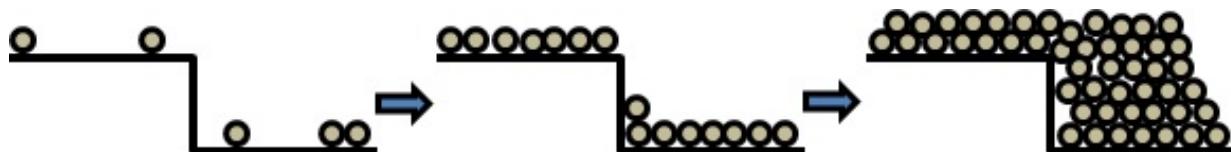


Figura 2.2: Representación de crecimiento mediante el modelo Frank-Van der Merwe.

2.4.3. Stranki-Krastanov

Es una combinación de los dos modelos anteriores, donde primero se forma una monocapa que aumenta su grosor hasta llegar a un grosor crítico, donde la capa inicialmente crece con un parámetro de red igual al del substrato, pero con una fuerte deformación en sus enlaces químicos. La energía del sistema aumenta con el grosor de la capa depositada en forma de energía elástica hasta alcanzar un valor crítico.

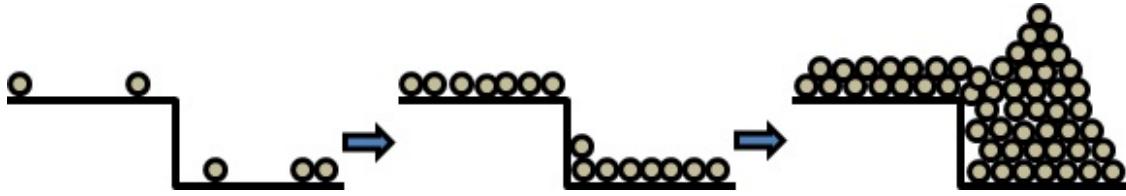


Figura 2.3: Representación de crecimiento mediante el modelo Stranki-Krastanov.

2.5. Resistividad

Es una medida de la dificultad que imponen los materiales al flujo de electrones a través de ellos. En láminas ultra delgadas, la resistividad de estas se encuentra vinculada al material en uso, el espesor de la lámina, la temperatura y la dispersión de electrones en la superficie.

Para láminas ultra delgadas la resistencia se ha modelado como una valor que depende de la temperatura T de la muestra, compuesta por la resistencia del material en serie con la resistencia de túnel [9]. Según Yajadda las curvas de resistencias respecto de la temperatura se modelan con las siguientes expresiones para cada resistencia:

$$R_{Au}(T) = R_{Au}(300 \text{ K})[1 + \alpha(T-300 \text{ K})]$$

$$R_t(T) = \eta e^{\beta L(300)(1+\gamma(T-300))} e^{\sqrt{(E_c/kT)}}$$

Dónde α es el coeficiente de temperatura de la resistencia, el factor η es inversamente proporcional al cuadrado de la densidad de electrones de estados en el nivel de Fermi de una isla de oro y a la sección transversal de un cruce de túnel. La cantidad β es la constante de decaimiento de túneles, $L(300)$ es la brecha entre dos islas adyacentes a 300 K, γ es el coeficiente lineal de expansión térmica del sustrato, E_c es la energía de bloqueo de Coulomb y k la constante de Boltzmann.

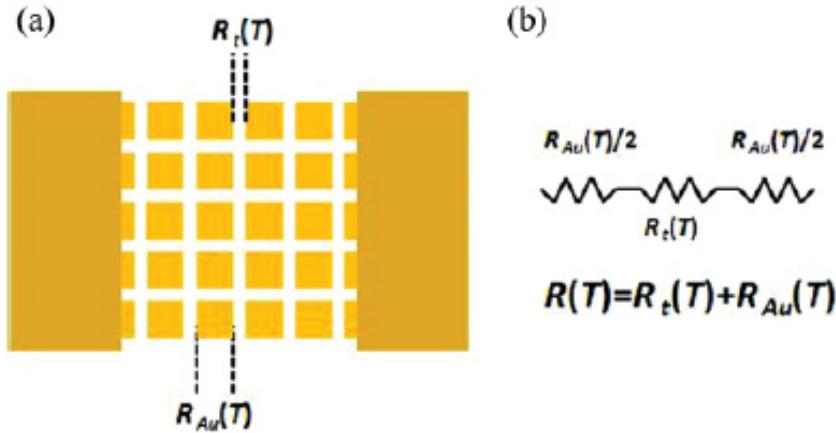


Figura 2.4: Modelo de Yajadda (a) Ejemplo de una muestra cuadrada de oro con arreglo de islas 5x5 (b) Circuito equivalente del arreglo.

2.6. Resistividad usando $R_{cuadrado}$

La medida de $R_{cuadrado}$, es una forma de medir y comparar resistividad de materiales. Se extrae a partir de la definición de resistencia:

$$R = \frac{\rho l}{tw}$$

$$\frac{Rw}{l} = \frac{\rho}{t}$$

$$R_{cuadrado} = \frac{Rw}{l} = \frac{\rho}{t}$$

2.7. Espesor de Percolación

Cuando una lámina de un material es muy delgada, los granos depositados en la superficie se encuentran distantes entre sí, la conducción de electrones puede ocurrir por efecto túnel o saltos de electrones entre grano y grano. En granos que logren estar en contacto, el efecto borde de grano también aumenta la resistencia al flujo de electrones. En estas condiciones, independientemente del tipo de elemento (metálico o no) la resistividad de la lámina es alta, comportándose como un material no conductor. A medida que el grosor de la lámina aumenta, su resistividad comienza a bajar, al llegar a un espesor adecuado los metales logran aumentar su conductividad lo suficiente como para adquirir su comportamiento de buen conductor. Al rango de valores en que el espesor de la lámina le permite pasar de un comportamiento no metálico a metálico se le conoce como espesor de percolación. En torno al espesor de percolación, la resistencia presenta un cambio de 3 órdenes de magnitud[10].

2.8. Envejecimiento

Inmediatamente después del depósito de los granos en una lámina ultra delgada, las partículas de oro aún poseen energía suficiente para moverse y acomodarse. Si el espesor de la lámina es más delgado que el espesor de percolación, las partículas de oro se acomodan unas sobre otras ya que su interacción con la mica es más débil que con otras partículas de oro, aumentando el espacio entre ellas y aumentando también la resistividad de la lámina. En cambio, si el espesor de la lámina es más grueso que el espesor de percolación, las partículas de oro se acomodan llenando los espacios menos gruesos, interactuando así con las partículas de oro más bajas y como resultado la resistividad de la lámina disminuye. Estos procesos, conocidos como envejecimiento, son efectos que dependen de la energía libre de las partículas, por lo que a mayor temperatura es más notorio su efecto. El efecto que se espera del surfactante es que aumente la interacción de las partículas con la superficie, generando que durante el depósito sea más uniforme y reduzca el envejecimiento de la película.

Capítulo 3

Experimento

3.1. Montaje experimental

El desarrollo de este trabajo se realizó en el laboratorio de transporte eléctrico del Departamento de Física de la Universidad Técnica Federico Santa María, inicialmente se trabaja con los siguientes equipos:

3.1.1. Sistema de evaporación de cromo y oro para formación de láminas ultradelgadas

El laboratorio cuenta con un sistema de evaporación en alto vacío compuesto por:

Canastilla para evaporación de cromo: Consiste en una canastilla metálica de tungsteno en la cual se depositó el cromo, por la canastilla se hizo circular una corriente controlada hasta que comienza a encandecer. El cromo en contacto con ella se evaporó, elevándose hacia la microbalanza 1.

Microbalanza de cristal de cuarzo (1 y 2): Estos sensores permiten medir el flujo de partículas que se depositan en la muestra, de esta manera se obtuvo un control del espesor promedio depositado en la muestra, como una relación entre flujo y tiempo de exposición.

Estación de muestra 1: Es el primer sector donde la muestra se ubicó para recibir vapor de cromo. Una vez que el flujo de evaporación se reguló y se mantuvo acotado en un rango estable, la muestra ingresó a la estación y se dejó recibiendo el vapor de cromo hasta alcanzar el espesor deseado, luego se hizo avanzar hacia la estación de horneado.

Estación de horneado: Una vez que se evaporoó el cromo, la muestra pudo ser sometida a una temperatura más alta mientras se encontraba en esta posición. Para ello se hizo circular una corriente controlada que elevó la temperatura en el portamuestra, al hacer circular una corriente de 0.4 A durante 2,5 horas la temperatura en el horno llegó a los 90°C, esto permitió que el material posea mayor energía para acomodar los granos y distribuirlos de manera más uniforme por la superficie de la muestra. Las muestras se precalentaron a esta temperatura en

el procedimiento de horneado antes de la evaporación de oro y después de ella.

Canastilla de evaporación de oro: Una vez que el portamuestra se encontraba a la temperatura deseada, se hizo circular corriente por una segunda canastilla en la cual se ha depositado oro, elevándose de la misma forma que en el caso del cromo hacia la microbalanza y a la estación de muestra 2, donde se depositó el oro.

Estación de muestra 2: Una vez que el flujo de vapor de oro se estabilizó, se hizo pasar la muestra hasta la estación de muestra 2, dónde ocurrió el depósito de oro. Una vez que alcanzó el espesor deseado, la muestra se hizo volver a la estación de horneado.

La figura 3.1 muestra como se distribuyeron, desde una vista frontal, las distintas secciones del sistema de evaporación de láminas ultradelgadas.

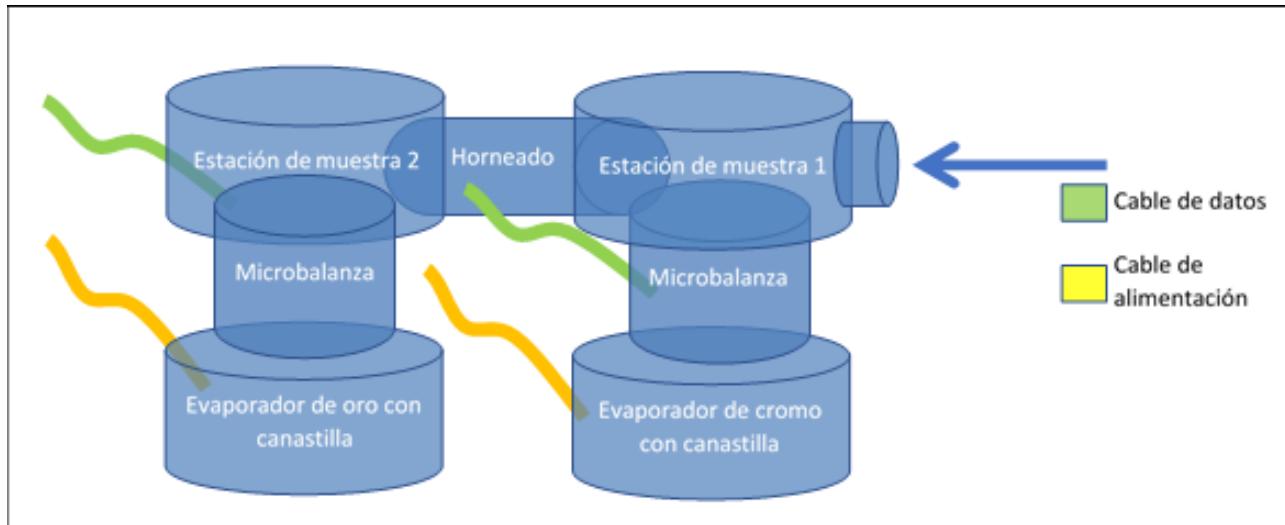


Figura 3.1: Esquema de sistema de evaporación, vista frontal.

Otros elementos del sistema se detallan a continuación:

Bomba de membrana o de diafragma: La bomba de membrana extrae partículas del sistema mediante el empuje de unas paredes elásticas, llamadas membranas o diafragmas. Esta bomba puede funcionar a partir de presión ambiente y es capaz de mantener una presión dentro del sistema que bordea los 10^{-2} mbar.

Bomba turbomolecular: Bomba Turbo: Funciona de forma similar a una turbina, haciendo girar aspas que extraen partículas del interior de sistema de vacío, es capaz de mantener rangos de Alto Vacío, llegando a presiones cercanas a 10^{-7} mbar. Esta bomba no puede operar desde presión ambiente, por lo que es necesario que la cámara se encuentre en pre vacío antes de operar con ella.

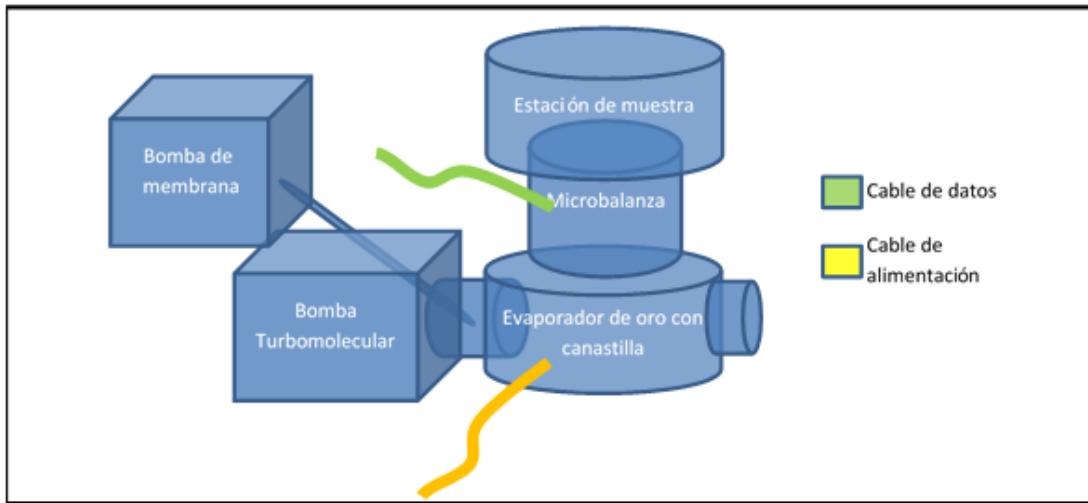


Figura 3.2: Esquema de sistema de evaporación, vista lateral.

3.1.2. Dedo frío

También llamado condensador de dedo frío o refrigerante dedo frío, se utilizó para generar una superficie refrigerada que tiene forma de dedo. En el laboratorio de transporte eléctrico, el equipamiento puede generar una temperatura cercana a los 30 K, el dedo frío se encuentra cubierto por una pared de cobre que aísla del exterior y su interior se encuentra acondicionado para instalar las muestras y conectar los cables que hacen circular por ellas pequeñas corrientes y así medir su resistencia, además de un sensor de temperatura para adquirir el par de datos de interés.

3.1.3. Sistema de adquisición de datos

La recolección de datos se realizó utilizando el software Labview de National Instruments, la programación del sistema contempla tomar varias mediciones y promediarlas para la toma de un dato.

3.2. Modificaciones al equipamiento

Durante el desarrollo de la experiencia en laboratorio surgió la necesidad de intervenir el equipamiento, se utilizó la información de múltiples muestras hechas para establecer el tiempo que sistema tarda en llegar desde temperatura ambiente a una de aproximadamente 90°C, de tal manera que ya no fuera necesario medir la temperatura dentro del portamuestra. Utilizando las conexiones liberadas se conectó el Amplificador sintonizado. De esta manera se pudo obtener la resistencia de la muestra *in situ* a medida que se deposita material en ellas, vale destacar que se debió prestar cuidado de que los cables no estuvieran recubiertos para no contaminar el sistema de vacío y a su vez ellos no hicieran contacto entre sí ni con el cuerpo de la estructura.

3.3. Protocolo de trabajo

3.3.1. Protocolo general del experimento

En primera instancia, se tomaron una serie de muestras con diferentes espesores de oro y un espesor fijo de cromo de 8 Å. Una vez terminadas, se midieron sus resistencias a temperatura ambiente y luego se incorporaron a un sistema de enfriamiento y se midió su resistencia a medida que la temperatura descendía hasta aproximadamente 30 K. Con estas muestras se estudió el espesor en que la muestra pasa a tener un comportamiento metálico y se determinó el rango en que se encontraría el espesor de percolación. Estas muestras fueron consideradas *ex situ*. Una vez que se tomaron las muestras necesarias se modificó el sistema para medir la resistencia *in situ*, conectando el Amplificador sintonizado directamente al sistema de evaporación. Con estas muestras se observó la diferencia entre el proceso de formación de las capas, los resultados finales y el envejecimiento temprano.

3.3.2. Protocolo de manipulación inicial

Paso 1: Clivaje de mica. Para no trabajar con posibles elementos contaminantes, las láminas de mica se separaron en dos partes, separando su espesor en dos nuevas láminas. Las caras interiores se revisaron para que no posea pasos de clivaje, se recortaron las zonas planas y continuas, la cara que se obtuvo tras el clivaje se utilizó para depositar el material sobre ella. Este procedimiento se realizó con el debido cuidado higiénico para no contaminar las muestras, despejando el área de trabajo, utilizando una base de aluminio y manipulando la mica con pinzas y guantes.

Paso 2: Las muestras se crearon a partir de la instalación de la mica clivada en el portamuestra, se sostuvo mediante sistemas de presión en las orillas de la mica, se descartó el uso de pegamentos que puedan contaminar el vacío. La muestra se cubrió con una máscara que permitió el paso de material en una zona que quedó aislada de los bordes de la mica.

Paso 3: Se realizó un prevacío utilizando la bomba de membrana, esta se encargó de que el interior del sistema de evaporación pase de presión ambiente a medio vacío.

Paso 4: Una vez que el interior del sistema de vacío se encontró a una presión menor a 10^{-2} mbar se activó la bomba turbo y se dejó actuando hasta llegar a una presión menor a 10^{-7} mbar, así asegurar que se trabajará en el rango de Alto Vacío.

Paso 5: Cuando el interior de la cámara llegó a Alto Vacío, se conectó una fuente de corriente al evaporador de cromo. A medida que se aumentó la corriente, también se midió la masa de material subiendo hacia la estación de muestra 1 y la presión de la cámara de vacío. El flujo se controló con la corriente impuesta por el generador.

Paso 6: Cuando el flujo de material se mantuvo constante, generando que la acumulación de material aumentara en espesor a razón de aproximadamente 0,1 Å/s a 0,2 Å/s, la muestra se ingresó a la estación de muestra 1, mediante una palanca mecánica, y se mantuvo en esa posición hasta que acumuló el espesor deseado (normalmente 8 Å).

Paso 7: Cuando la muestra alcanzó el espesor deseado, se avanzó al sector de horneado. La fuente de corriente se conecta ahora a una línea que pasa por dentro de la cámara y aumenta su temperatura hasta los 90°C, el tiempo que tardó en llegar esta temperatura se estableció en aproximadamente 2 horas y 40 minutos con una corriente de 0,4 A. Durante este tiempo, gracias al calor en él, el cromo puede reacomodarse para distribuirse de manera más uniforme

en la superficie.

Paso 8: Antes de que el sistema llegue a la temperatura deseada, se conectó otra fuente de corriente para alimentar la canastilla que contiene oro, replicando el mismo procedimiento que con el cromo para controlar el flujo de oro evaporado.

Paso 9: Cuando se logró que tanto la temperatura sea la requerida y además el flujo de oro sea constante y cercano a 2 \AA/s la muestra se hizo avanzar hasta la estación de muestra 2. Aquí se depositó el oro sobre el cromo hasta alcanzar el espesor deseado.

Paso 10: Finalmente, una vez que se alcanzó el espesor deseado, la muestra volvió al sector de horneado y se apagó la evaporación de oro, la corriente de horneado se bajó a $0,3 \text{ A}$ para mantener una temperatura cercana a 90°C durante 1 hora para permitir un recocido, en este transcurso de tiempo el oro obtiene energía para reacomodarse y distribuirse homogéneamente por la superficie. Transcurrido este tiempo, se apagaron las fuentes de corriente para enfriar el sistema y retirar la muestra ya terminada.

3.3.3. Protocolo de manipulación tras la modificación

Paso 1: Clivaje de mica. Idéntico al realizado en el protocolo inicial.

Paso 2: Depósito de contactos de oro. La mica se ingresó a una cámara de *sputtering* y se cubrió por una máscara metálica que permitió el depósito de oro, el oro se deposita formando dos contactos de 80 \AA , con una separación $0,6 \text{ mm}$ entre ellos.

Paso 3: La mica con los contactos evaporados se instalaron en el portamuestra y con soldadura de indio se conectaron cuidadosamente los cables que la conectan al Amplificador sintonizado. Este procedimiento se realizó procurando que los cables solamente toquen los 2 contactos, no pueden tocar al portamuestra, ni a la máscara.

Paso 4: Se ingresó el portamuestra a la cámara de vacío y se compruebó que los cables no hayan hecho contacto con ninguna zona dentro de la cámara.

Paso 5: Se realizó un prevacío utilizando la bomba de membrana, como en el protocolo inicial.

Paso 6: Una vez que el interior del sistema de vacío se encontró a una presión menor a 10^{-2} mbar se activó la bomba turbo y se deja actuando hasta llegar a una presión menor a 10^{-5} mbar , así asegurar que se trabajó en el rango de Alto Vacío.

Paso 7: Cuando el interior de la cámara llegó a Alto Vacío, se conectó una fuente de corriente a la rejilla en el evaporador de cromo y se preparó el Amplificador sintonizado para medir la resistencia entre los contactos. A medida que se aumentaba la corriente, también se medía la masa de material subiendo hacia la estación de muestra 1 y la presión de la cámara de vacío. El flujo se controló con la corriente impuesta por el generador.

Paso 8: Cuando el flujo de material se mantuvo constante y generando que la acumulación de material aumentara en espesor a razón de $0,1 \text{ \AA/s}$ a $0,2 \text{ \AA/s}$ la muestra se ingresó a la estación de muestra 1 y comenzó la medición en el Amplificador sintonizado, adicionalmente se registraron datos manualmente en el libro de anotaciones del laboratorio.

Paso 9: Cuando la muestra alcanzó el espesor deseado, se hizo avanzar al sector de horneado, se siguió el procedimiento como en el protocolo inicial. Se inició un nuevo archivo con la medición de la resistencia entre los contactos durante el horneado.

Paso 10: Se siguieron los pasos del protocolo inicial, realizando el horneado durante 2 horas y 40 minutos y preparando la evaporación de oro.

Paso 11: Una vez que transcurrió el tiempo de horneado y el oro que fluyó hacia la estación de muestra 2 lo hizo a razón de $0,1 \text{ \AA/s}$ a $0,2 \text{ \AA/s}$ constante, se inició un tercer archivo de datos para recoger data de la resistencia entre los contactos mientras el oro se depositaba sobre el

cromo.

Paso 12: Cuando se alcanzó el espesor buscado de oro, la muestra se hizo volver a la zona de horneado, se inició un cuarto archivo de datos con el comportamiento de la resistencia durante el tiempo en que las moléculas de oro se acomodaban sobre la superficie. Se apagó la evaporación de material y se midió el comportamiento durante 1 hora de recocido.

Paso 13: Después del recocido se apagó la fuente de corriente que alimentaba el horno, se inició un nuevo archivo de datos.

Paso 14: Tras enfriarse durante al menos 10 horas, se inició un nuevo archivo de datos y se abrió la cámara de vacío. Se tomaron datos durante al menos 3 horas del comportamiento de la resistencia entre los contactos cuando se expuso al ambiente. Luego se apagaron todos los equipos y se retiró la muestra terminada.

Capítulo 4

Resultados, análisis y conclusión

4.1. Resultados y análisis

4.1.1. Estudio del efecto del surfactante metálico sobre el espesor de percolación

Para afirmar que una muestra se encuentra antes o después del espesor de percolación, se usó el criterio definido por Anderson [10]; lograr una fuerte caída en la resistencia dependiendo del grosor, este cambio debe ser de más de tres órdenes de magnitud.

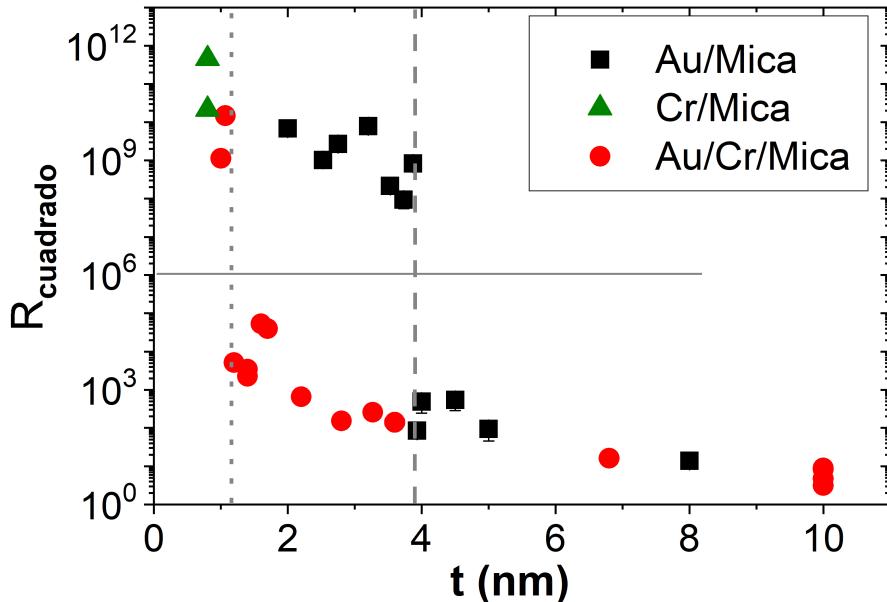


Figura 4.1: Resistividad, usando $R_{cuadrado}$, *ex situ* a temperatura ambiente en función del espesor t (thickness) para láminas Oro/Mica evaporada a Temperatura ambiente (RT) (símbolo cuadrado), Oro/Cromo/Mica evaporados a 90°C (símbolos redondos) y Cromo/Mica a 90°C (símbolo triangular).

En la figura 4.1 se puede observar $R_{cuadrado}$ en función del espesor a temperatura ambiente. Se realizó una comparación con los resultados obtenidos en trabajos anteriores donde se midió la resistencia de muestras de oro sobre mica fabricados en el mismo sistema, cuya resistencia baja abruptamente cuando el espesor de la muestra es cercano a los 4 nm. En el sistema Oro/Cromo/Mica evaporado a 90°C con un espesor de cromo de 0,8 nm sobre el cual se aplica el oro, logra excelentes resultados en el espesor de percolación, reduciéndolo a aproximadamente 1,2 nm. La película muestra un cambio sustancial en $R_{cuadrado}$ en el rango de muestras que recibieron entre 0,2 y 0,6 nm de oro sobre la capa de cromo. Podemos interpretar estos resultados, entendiendo que el oro aumenta a interacción con la superficie cuando se usa una capa ultradelgada de cromo como surfactante, formando una capa que se distribuye mejor por la superficie mejorando la conductividad de la película.

Un factor importante en el resultado de la película, es la razón de evaporación del metal. En la figura 4.2 podemos observar como 2 muestras medidas *in situ* tienen diferentes resultados cuando son evaporadas con a razón de 0,1 a 0,2 Å/s mientras que otra es evaporada a razón de 0,2 a 0,3 Å/s. Una evaporación muy rápida puede causar que los granos se acumulen hacia arriba sin tener tiempo de acomodarse en la superficie.

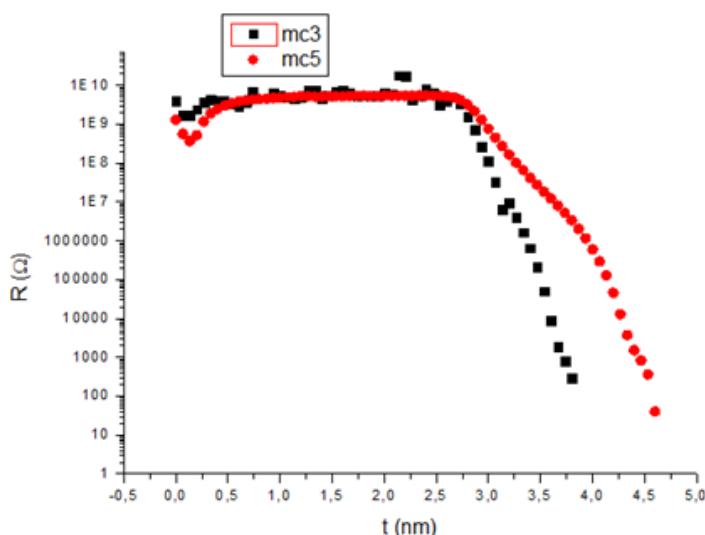


Figura 4.2: Resistencia de láminas de oro sobre mica respecto del espesor de muestras evaporadas y medidas *in situ*. Mc3 fue evaporada a razón de 0,1 Å/s a 0,2 Å/s y mc5 a razón de 0,2 Å/s a 0,3 Å/s.

En el mismo sistema y usando las mismas condiciones de evaporación de oro, el espesor de percolación se redujo notoriamente al usar el cromo como surfactante. Aunque hay varios factores que pueden afectar al resultado del espesor de percolación (como temperatura, presión, razón de evaporación), al fijar los valores para hacer láminas de Oro/Mica y de Oro/Cromo/Mica en el mismo sistema, las láminas de Oro/Mica comenzaron a comportarse metálicamente en espesores cercanos a los 4 nm, mientras que el sistema Oro/Cromo/Mica tuvo comportamiento metálico aproximadamente a los 1,2 nm. Esto demuestra que usando el cromo como surfactante sí se obtiene el efecto esperado en el espesor de percolación, ayudando a reducir el tamaño de las láminas.

4.1.2. Dependencia de la temperatura

En la figura 4.3 se puede observar el comportamiento de 3 muestras en el límite del espesor de percolación al someterlas a bajas temperaturas. En ellas se pueden apreciar tres comportamientos diferentes. En el primer caso, con triángulos azules la muestra M38, se observa que la resistencia aumenta a medida que desciende la temperatura, la forma en esta gráfica es similar a las obtenidas con láminas hechas con cromo. En segundo lugar, con diamantes verdes la muestra M31, se puede apreciar una curva suave, con leve variación y un mínimo cuando la temperatura es cercana a los 125 K. Finalmente, en cuadros negros la muestra M28, se observa una curva que baja en su resistencia a medida que baja la temperatura. Nuestro sistema no puede llevar la muestra a temperaturas bajo los 50 K.

Para láminas que se componen solamente de oro, el comportamiento está descrito por Yajadda [9], donde describe las curvas mostradas en la figura 4.4. Según Yajadda, la resistencia de las láminas ultra delgadas de oro, se comportan como dos resistencias en serie (una resistencia de tunelización, muy alta para temperaturas cercanas a 0 K y que disminuye exponencialmente con la temperatura y otra de colisiones de electrones que aumenta junto a la energía cinética, es decir, aumenta con la temperatura). Las curvas reportadas por Yajadda muestran que existe una temperatura donde se encuentra una resistencia mínima y se localiza para sus muestras en temperaturas menores a 50 K. En nuestras láminas de Oro/Cromo/Mica, se puede observar para la línea verde que tiene un mínimo en su resistencia para temperaturas mucho mayores que las de Yajadda, la línea en azul es aún mayor y la línea en negro (que presenta la menor resistencia a temperatura ambiente y más alejada del espesor crítico donde se produce la percolación), presenta un comportamiento similar a las curvas de oro. El modelo de Yajadda [9] ubica el mínimo de resistencia bajo los 50 K, zona a la que nuestro sistema de medición no es capaz de llegar. Como las curvas anteriores presentan un mínimo de temperatura, podemos suponer que la curva negra también lo tendrá ya que su comportamiento será mucho más similar a las láminas de oro sobre mica.

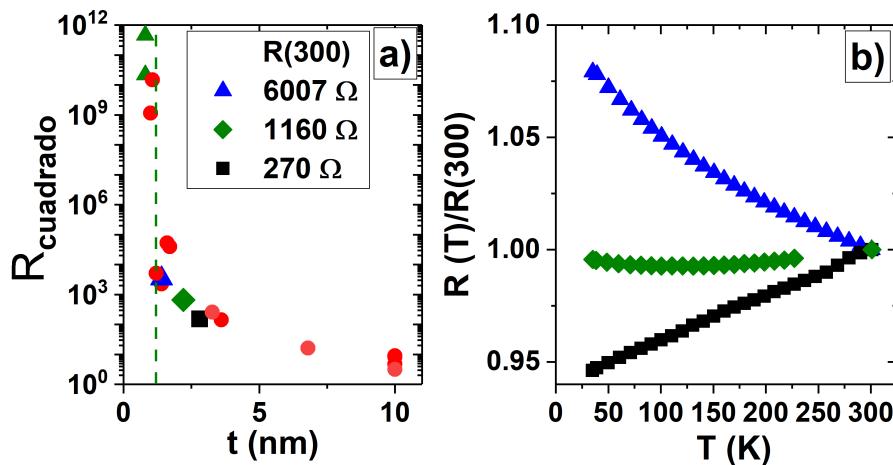


Figura 4.3: Dependencia de la resistencia respecto de la temperatura. En azul la muestra M38 (con 0,8 nm de cromo y 0,6 nm de oro), en verde la muestra M31 (con 0,8 nm de cromo y 1,4 nm de oro) y en negro la muestra M28 (con 0,8 nm de cromo y 1,8 nm de oro).

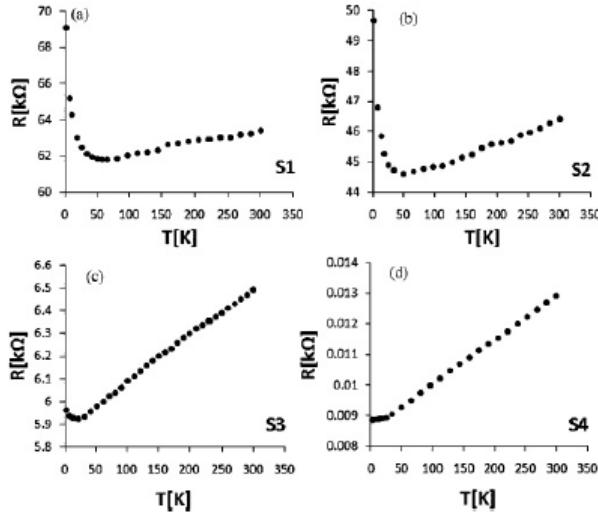


Figura 4.4: Dependencia de la resistencia respecto de la temperatura en láminas de oro obtenidas por Yajadda [9]. S1 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 21 segundos y $63,4 \text{ k}\Omega$; S2 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 22 segundos y $46,4 \text{ k}\Omega$; S3 tiene un espesor de 8 nm, depositada durante 24 segundos y $6,49 \text{ k}\Omega$ y S4 tiene un espesor de 17 nm, depositada durante 50 segundos y $0,0129 \text{ k}\Omega$.

Al construir una interpolación según Yajadda se ha logrado aproximar la curva de la figura 4.5. En ella es posible observar que el mínimo de resistencia se encuentra en una zona cercana a los 50 K, temperatura límite del sistema de medición usado, que se aproxima a los mínimos de las curvas mostradas en la figura 4.4. Se puede apreciar entonces que el modelo de Yajadda hecho para describir el comportamiento de la resistencia del oro respecto de la temperatura, se puede comparar con el comportamiento del sistema Oro/Cromo/Mica para un espesor un poco más alto que el espesor de percolación, cuando la lámina alcanza una resistencia del orden de una lámina metálica conductora. Las curvas de las muestras M38 y M31 representan el comportamiento de semiconductores de Oro/Cromo/Mica.

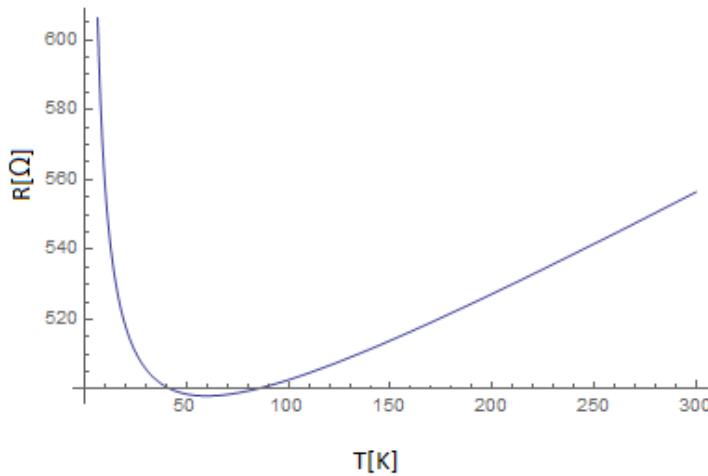


Figura 4.5: Interpolación de la curva de Yajadda. $R(300) = 480 \Omega$, $\alpha = 6,67 \cdot 10^{-4}$, $\eta = 0,053 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 20 \cdot 10^{-4}$, $L(300) = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\gamma = 3 \cdot 10^{-6}$, $E_c/k = 100 \text{ eV}$.

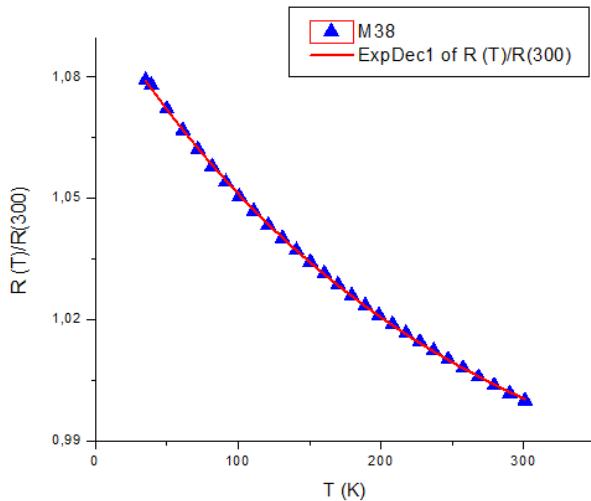


Figura 4.6: Interpolación exponencial de la dependencia en temperatura de la muestra M38.

En la figura 4.6 podemos observar una interpolación exponencial para los datos de la muestra M38. En la tabla 4.1 podemos ver la tabla de datos asociada a la interpolación, con un R cuadrado como medida de error (distinto al factor $R_{cuadrado}$ que es una medida de resistencia) de 0,99984. Para esta muestra un decaimiento exponencial de su resistencia a medida que aumenta la temperatura resulta una buena interpolación. El comportamiento de nuevos modelos aún debe considerar un decaimiento exponencial de la resistencia de efecto túnel a medida que aumenta la temperatura para el primer tramo. Esta interpolación nos permite apreciar que la resistencia baja exponencialmente, como el modelo de Yajadda lo plantea para láminas de oro solo. En base a las curvas observadas suponemos que la muestra M28, al ser conductora, posee también un comportamiento de decaimiento exponencial de la resistencia antes de los 50 K.

Finalmente, podemos afirmar que cuando las muestras están levemente por debajo del espesor de percolación, la resistencia baja exponencialmente a medida que la temperatura aumenta (muestras M38 y M31 de la figura 4.3b), similar a lo planteado por Yajadda, sin embargo sus mínimos de resistencia se encuentran en temperaturas superiores a las observadas en láminas de oro sobre mica y su comportamiento después de este mínimo no sigue las curvas de Yajadda. En el caso de la muestra M28, su comportamiento es similar a las curvas de Yajadda después de los 50 K. Se concluye que en las muestras obtenidas con nuestro procedimiento de laboratorio, cuando las láminas alcanzan un espesor de aproximadamente 2,6 nm (0,8 nm de cromo y 1,8 nm de oro) el comportamiento de la resistencia respecto de la temperatura se asemeja al de una lámina de oro sobre mica.

Se concluye también que en láminas de Oro/Cromo/Mica el comportamiento de la dependencia de la resistencia respecto de la temperatura se puede manipular al controlar la exposición de cromo a la superficie. Al exponer más cromo, el mínimo de temperatura se desplaza hacia temperaturas más altas y en el caso de cubrir completamente con oro, la muestra tiene un comportamiento análogo al de láminas de oro sobre mica.

La evaporación de láminas ultra delgadas de oro usando cromo como surfactante, permite obtener el comportamiento de resistencia respecto de la temperatura con menores espesores y, además, permite crear sistemas semiconductores cuyos comportamientos no se encuentran descritos en los modelos de conductores estudiados.

Tabla 4.1: Datos de la interpolación de la muestra M38.

	A	B	C	D
1	Equation	$y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$		
2	Adj. R-Square	0,99984		
3			Value	Standard Error
4	R (T)/R(300)	y0	0,96203	0,00117
5	R (T)/R(300)	A1	0,13572	9,42948E-4
6	R (T)/R(300)	t1	237,80198	3,93554

4.1.3. Morfología y análisis de rugosidad

Al analizar la morfología de la superficie se puede obtener mayor información para entender el comportamiento de las muestras. En la figura 4.7 se puede observar la imagen tomada con microscopía de efecto túnel donde se comparan las formas de los granos evaporados en dos muestras de 2,5 nm de espesor. La primera de ellas en a) hecha con Oro/Cromo/Mica y la otra con Oro/Mica en idénticas condiciones y usando el mismo sistema. Se puede observar que el sistema Oro/Cromo/Mica genera granos de menor diámetro. En el perfil de a) podemos observar que la altura de los granos tiene menores variaciones que en b) y que las distancias entre grano y grano son muy pequeñas, mientras en b) se puede observar una zona de más de 10 nm de separación. Estas distancias entre granos explican que la resistencia sea mayor y por ende necesite más evaporación para cubrir esas zonas.

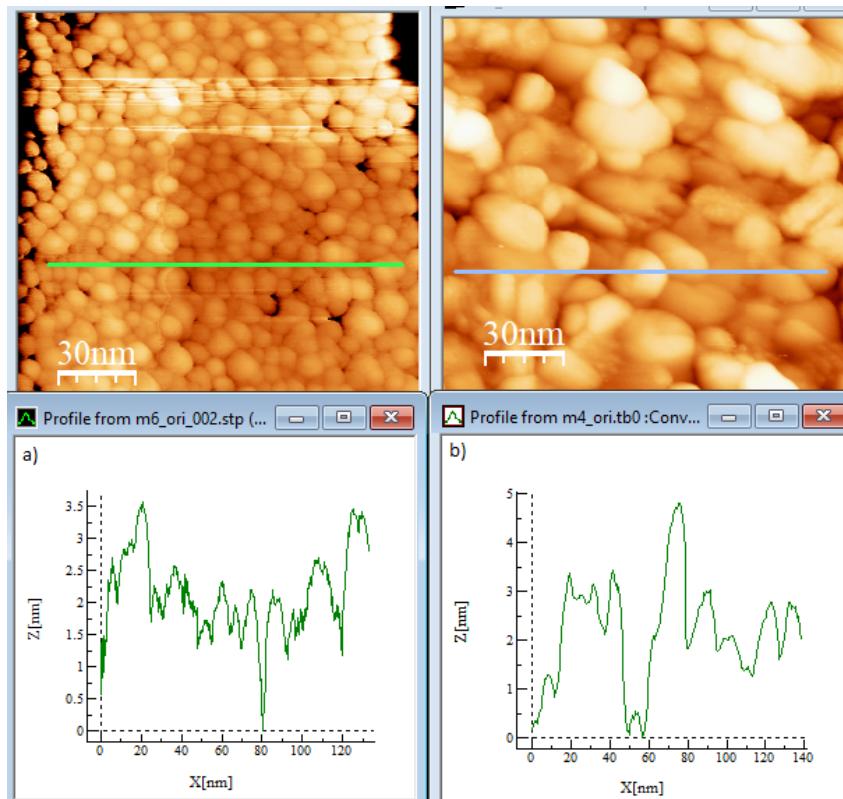


Figura 4.7: Morfología a) lámina de Oro/Cromo/Mica y b) lámina de Oro/Mica.

Observado el perfil de la lámina de Oro/Mica, hay zonas que alcanzan mayor altura, por lo que el crecimiento de los granos tiende a diferenciarse, siendo más hacia arriba en el caso

de la muestra Oro/Mica (mostrando un crecimiento del tipo Volmer-Weber), esto aumenta el scattering electrón-superficie.

Según lo observado podemos inferir que al usar cromo como surfactante, el oro aumenta su interacción con la superficie, por lo que su crecimiento toma forma del tipo Frank-Van der Merwe.

En la figura 4.8 se muestra el análisis de rugosidad de 2 muestras con 0,8 nm de cromo y 0,6 nm de oro. El primer punto se obtuvo con el promedio de diez mediciones de σ distribuidas entre diferentes zonas de ambas muestras, cada zona seleccionada como un cuadrado de 30 nm por lado. Los siguientes puntos repiten el procedimiento para cuadros de 50, 70, 90, 110 y 130 nm por lado y se muestran en la tabla 4.2. Se observa que existe poca diferencia en la rugosidad promedio. Al observar este análisis se concluye utilizando nuestra metodología de confección de muestras, las láminas resultantes se distribuyen uniformemente sobre la superficie de muestra, lo cual explica su mejora en la conductividad.

Tabla 4.2: Tabla de datos de rugosidad media RMS (σ) para diferentes tamaños de imágenes.

30 x 30		50 x 50		70 x 70		90 x 90		110 x 110		130 x 130	
Imagen	sigma	Imagen	sigma	Imagen	sigma	Imagen	sigma	Imagen	sigma	Imagen	sigma
1	0,2058	1	0,299	1	0,2156	1	0,2952	1	0,3563	1	0,2688
2	0,2749	2	0,2018	2	0,2456	2	0,2084	2	0,2091	2	0,2014
3	0,2199	3	0,2829	3	0,2436	3	0,2594	3	0,3331	3	0,3569
4	0,28	4	0,2225	4	0,3473	4	0,2013	4	0,3364	4	0,2476
5	0,2356	5	0,2256	5	0,2399	5	0,2235	5	0,1542	5	0,2766
6	0,3694	6	0,2145	6	0,2533	6	0,2123	6	0,1264	6	0,2464
7	0,2103	7	0,2134	7	0,2126	7	0,2215	7	0,1098	7	0,233
8	0,1717	8	0,2024	8	0,2187	8	0,3542	8	0,2323	8	0,3852
9	0,2083	9	0,3465	9	0,2355	9	0,2431	9	0,3363	9	0,1066
10	0,2489	10	0,2203	10	0,2134	10	0,2267	10	0,2582	10	0,1576
Promedio	0,24248	Promedio	0,24289	Promedio	0,24255	Promedio	0,24456	Promedio	0,24521	Promedio	0,24801

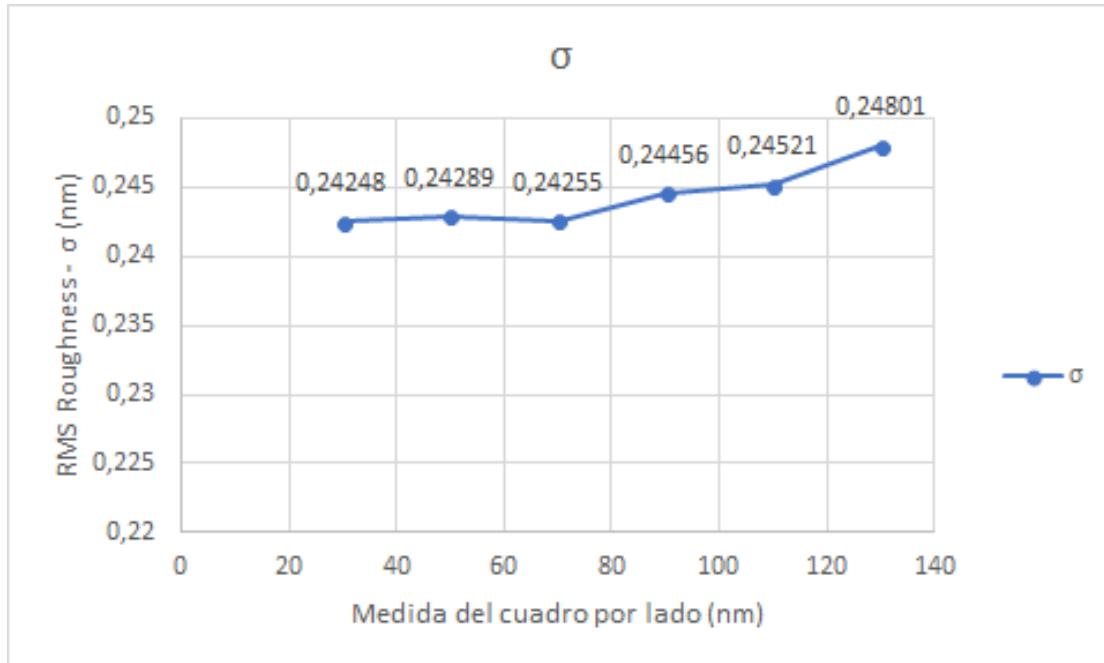


Figura 4.8: Análisis de rugosidad en muestras con 0,8 nm de cromo y 0,6 nm de oro (M37 y M38).

4.1.4. Envejecimiento

En la figura 4.9 se puede observar el comportamiento del envejecimiento de una muestra hecha con 0,8 nm de cromo. Se puede observar en a) durante las primeras horas después del depósito, el cromo aumenta su resistencia, por lo que se infiere que con 0,8 nm probablemente no ha alcanzado su espesor de percolación, al exponerla al ambiente se genera el efecto de oxidación que aumenta notoriamente la resistencia del material. Se espera que parte de esta forma de envejecimiento se aprecie en la lámina ultradelgada de oro y cromo, ya que al bajo nivel de espesores que se trabaja, se puede esperar que partículas de cromo queden expuestas a la atmósfera.

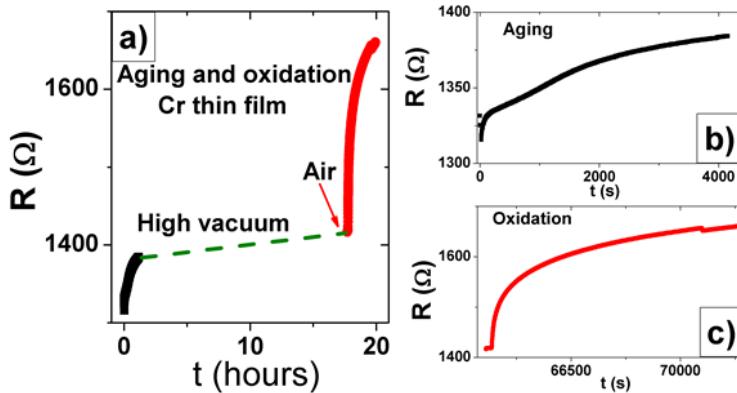


Figura 4.9: Envejecimiento de lámina de cromo de 0,8 nm de espesor.

En la figura 4.10 podemos observar el comportamiento del envejecimiento del oro. Cuando la lámina se encuentra antes del espesor de percolación tiende a aumentar su resistencia después de evaporada, se puede apreciar con mayor detalle en el gráfico b). Cuando la lámina a superado el espesor de percolación la resistencia de la película tiende a disminuir a medida que pasa el tiempo, se puede apreciar con mayor detalle en el gráfico c), donde se destaca que en aproximadamente 100 segundos la resistencia disminuye cerca de 30 ohm. Durante este tiempo la energía que permanece en los átomos de oro le permiten reacomodarse en la superficie, mejorando su conductividad.

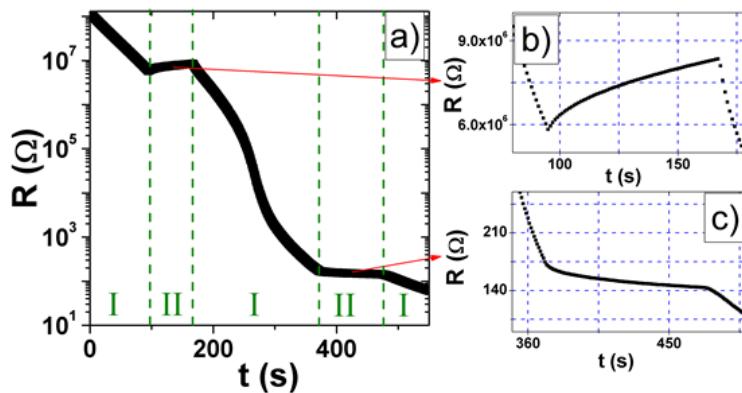


Figura 4.10: a) Dependencia del tiempo de la resistencia eléctrica durante el depósito de oro sobre mica. En las zonas I, el material fue depositado sobre la lámina, en las zonas II no se deposita material. En la zona media I, se logró la percolación. b) Aumento de la dependencia del tiempo de la resistencia eléctrica antes de la percolación y c) después de la percolación.

En la figura 4.11 se puede observar la primera etapa de envejecimiento de la muestra de cromo sobre la cual se aplicará el oro mientras se hornea de temperatura ambiente a los 90°C . Se puede observar un comportamiento similar que en la prueba de cromo sólo, aumentando notoriamente su resistencia.

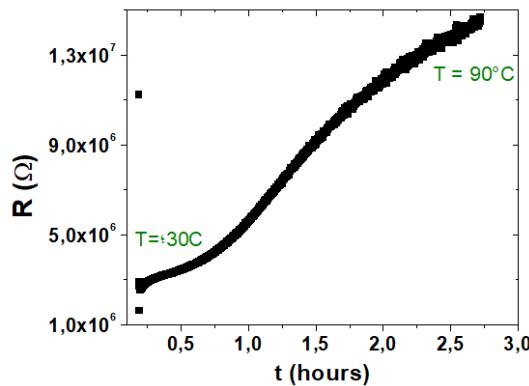


Figura 4.11: Envejecimiento de lámina de cromo antes al depósito de oro.

En la figura 4.12 se puede apreciar el envejecimiento de la muestra después de aplicarle el oro, dentro del sistema aún en alto vacío. Se puede apreciar que aunque envejece disminuyendo su resistencia, es muy poco lo que disminuye.

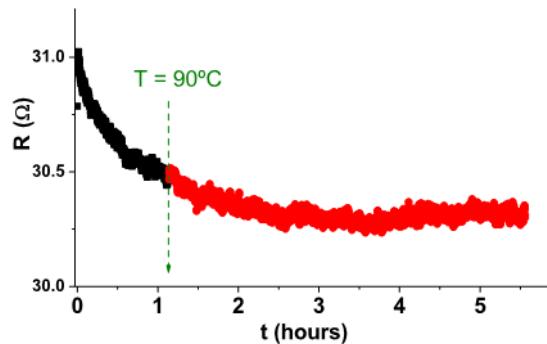


Figura 4.12: Envejecimiento de lámina de Oro/Cromo/Mica una vez terminada, sin exponerla al ambiente.

En la figura 4.13 se puede apreciar el efecto de la oxidación en la lámina ultradelgada de Oro/Cromo/Mica. Su resistencia aumentó cerca de 200 ohm en dos horas luego de exponerla al aire, por lo que se puede inferir que en esta muestra que contenía 0,8 nm de cromo y 2,8 nm de oro aún hay partículas de cromo que provocan oxidación en la muestra. Esta muestra se evaporó en dos fases a razón de 0,3 Å/s aproximadamente.

Si se desea minimizar los efectos del envejecimiento del material bajo oxidación, se puede optar por aplicar la capa de oro con un menor rate, ya que se esta forma las partículas se distribuyen de mejor forma en la superficie de la muestra.

En las láminas de Oro/Cromo/Mica se debe prestar especial cuidado en la evaporación del oro, en el caso de nuestra metodología, para mejorar la distribución de las partículas en la superficie

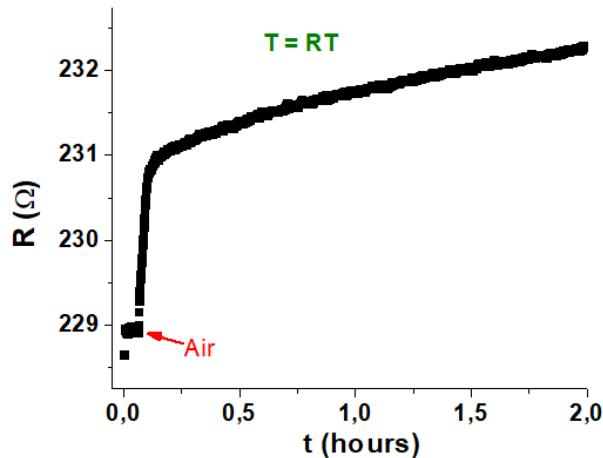


Figura 4.13: Presencia de oxidación en la película Oro/Cromo/Mica al exponer al ambiente.

y así aminorar los efectos de la oxidación de partículas de cromo que quedan expuestas a la atmósfera, sería recomendable evaporar el oro a razón de $0,1\text{\AA/s}$ a $0,2\text{\AA/s}$. También se concluye que a pesar de los efectos de oxidación, la lámina presenta un envejecimiento donde la resistencia de la lámina varía mucho menos que la lámina de solo oro durante las tiempo observado en laboratorio.

Al usar cromo como surfactante en láminas ultra delgadas de oro, el proceso de acomodación de granos es mucho más rápido y eficiente durante la evaporación, por lo que el cambio en la resistencia por el envejecimiento disminuye notoriamente. Se puede asegurar que el surfactante genera el efecto esperado, construyendo láminas más estables en el tiempo, tras la evaporación del oro.

Capítulo 5

Conclusiones generales

En este trabajo se mostró evidencia de que al usar cromo como surfactante se logra una disminución en el espesor de percolación. Usando el criterio de Anderson, la caída de al menos tres órdenes de magnitud en su resistencia eléctrica ocurre cuando las láminas de Oro/Cromo/Mica alcanzan un espesor de aproximadamente 1,2 nm.

Al examinar la morfología, se puede observar que no existe un crecimiento en el tamaño de los granos, pero sí se aprecia un ordenamiento de ellos sobre la superficie, reduciendo la presencia de islas y mostrando una baja rugosidad superficial.

Las muestras muy cercanas al espesor de percolación, según Anderson, presentan curvas que no son características de láminas metálicas según Yajadda. La primera muestra que mostró tener un comportamiento metálico en el comportamiento de la resistencia respecto de la temperatura tenía un espesor de 2,6 nm (0,8 nm de cromo y 1,8 nm de oro).

Las láminas de Oro/Cromo/Mica presentaron pequeños efectos de envejecimiento tras la evaporación, generando muestras que estabilizaron rápidamente el valor de su resistencia. Existe presencia de oxidación relacionada a la presencia de cromo, sin embargo el efecto de esta oxidación es leve (aumentando alrededor de un uno porciento la resistencia de la muestra estudiada).

Capítulo 6

Trabajos futuros

Este trabajo deja la posibilidad de profundizar en algunos aspectos que en él no se estudiaron, como:

Análisis detallado del espesor de percolación respecto del flujo de evaporación.

Comportamiento de depósito de oro respecto de la presión en la cámara de alto vacío.

Efecto de utilizar cromo como surfactante con otros conductores, como el cobre.

Bibliografía

- [1] www.itrs2.net
- [2] Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* 38, Number 8, April 19, 1965.
- [3] I. Stone, *Phys. Rev.* 6, 1 1898 ; Ph. D. thesis, University of Chicago, September, 1898.
- [4] Ricardo Henriquez, Valeria Del Campo, Claudio Gonzalez-Fuentes, Jonathan Correa-Puerta, Luis Moraga, Marcos Flores, Rodrigo Segura, Sebastin Donoso, Francisca Marn, Sergio Bravo, and Patricio Hberle. The effect of electron-surface scattering and thiol adsorption on the electrical resistivity of gold ultrathin films. *Applied Surface Science* 407 (2017) 322327.
- [5] Ricardo Henriqueza, Marcos Floresb, Luis Moragab, German Kremerc, Claudio Gonzlez-Fuentesa, Raul C. Munozb. Electron scattering at surfaces and grain boundaries in thin Au films. *Applied Surface Science* 273 (2013) 315 323
- [6] J.E. Siewenie, L. He, Characterization of thin metal films processed at different temperatures, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1799.
- [7] Ondrej Kvítek, Peter Konrád, Vaclav Svorcík, Time dependence and mechanism of Au nanostructure transformation during annealing, *Funct. Mater. Lett.* 7 (2014) 1450022.
- [8] Ricardo Henriquez, Luis Moraga, German Kremer, Marcos Flores, Andres Espinosa, C. Raul Munoz, Size effects in thin gold films: discrimination between electron-surface and electron-grain boundary scattering by measuring the Hall effect at 4 K, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 051608.
- [9] M.M.A. Yajadda, Effect of Coulomb blockade, gold resistance, and thermal expansion on the electrical resistance of ultrathin gold films.
- [10] Anderson, The electrical properties of ultrathin gold films during and after their growth on glass, 1976 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 973.

Anexos

Artículos vinculados a este estudio:

Effect of a metallic surfactant on the electrical percolation of gold films. Ricardo Henriquez, Roberto Roco, Sergio Bravo, Valeria Del Campo, Claudio Gonzalez-Fuentesa, Sebastian Donoso, and Patricio Hberle. Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. Espaa 1680, Valparaíso 2390123, Chile.

Electrical percolation and aging of gold films. Ricardo Henriquez(a), Sergio Bravo(a), Roberto Roco(a), Valeria Del Campo(a), Luis Moraga(b), Daniel Kroeger(a), and Patricio Hberle(a). Departamento de Física, (a)Universidad Técnica Federico Santa María, Av. Espaa 1680, Valparaiso 2390123, Chile. (b)Universidad Central de Chile, Toesca 1783, Santiago 8370178, Chile.

Effect of a metallic surfactant on the electrical percolation of gold films

Ricardo Henriquez^{a,*}, Roberto Roco^a, Sergio Bravo^a, Valeria Del Campo^a, Claudio Gonzalez-Fuentes^a, Sebastian Donoso^a, and Patricio Häberle^a.

^a*Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso 2390123, Chile.*

* Corresponding author. E-mail addresses: ricardo.henriquez@usm.cl, rahc.78@gmail.com (R. Henriquez).

Abstract

The electrical transport of ultrathin films is an issue for modern electronics since conduction properties of commonly used metals present important differences in the nanometer scale. Here, we report that sheet resistance of gold ultrathin films (between 1.2 nm and 3.8 nm) decrease up to 5 orders of magnitude when a chromium 0.8 nm thick layer is used as surfactant. The Cr layer changes the morphology of the Au films, so increases gold coverage with a consequent reduction in the thickness at which electrical percolation is achieved. The electrical percolation thickness, evidenced as a sharp decay in sheet resistance is 3.9 nm for Au directly deposited on mica, while is 1.2 nm with the Cr layer between. Also, we show that the sharp sheet resistance decay related to the achievement of electrical percolation, does not necessarily means that the films are now metallic. Through the analysis of resistance vs. temperature trend, we found that only above 2.8 nm the Au films on Cr/mica presents a metallic behavior. Films near 2.2 nm present a zero temperature coefficient, this means electrical conduction driven by tunneling still plays an important role. Finally, we proved that the contribution of the Cr layer to electrical conductivity of samples above 2.8 nm can be neglected. So, the influence of the Cr layer on metallic ultrathin films, is mainly as surfactant.

Keywords

Percolation, thin films, chromium, gold, electrical resistance.

1. Introduction

The interest on electrical conduction through metallic wire or ultrathin films has increased in the last decades due to its relevance in the semiconductor industry [1-5]. Structures with dimensions in the order of ~ 10 nm are used today to transport electrical current [6]. However, metallic ultra thin films with thicknesses in this range, fabricated from noble metals, for example, do not necessarily present a metallic behavior [7-10]. It is known that to understand and overcome this lack of metallic behavior, we must study, at least, how the film grows in the early stages.

This last question has been answered through the existence of three growth modes [11]. The Volmer-Weber growth (VWGM) or 3D growth mode, characterized by the growth of isolated material islands, and associated to a material-material interaction stronger than that of material-substrate. The Frank Van der Merwe growth (FMGM) or 2D growth mode is distinguished by a higher material-substrate interaction, so that the material prefers to “wet” the substrate before beginning to form 3D islands. And, finally, the Stranski-Krastanov growth mode (SKGM), characterized by a mixture between the two previous growth modes.

The electrical response of a film during its fabrication depends on its growth mode. Whereas, in materials that present FMGM, the resistance trend presents a strong drop during the material deposition at stages corresponding to low thicknesses, in films with VWGM, this decay is quite smooth, until “the electrical percolation zone” is reached. In this zone, a drop of three to four orders of magnitude in the electrical resistance is achieved, due to the coalescence of the islands [7]. Also, a metallic behavior starts to appear in the temperature dependence of the resistance, represented by a change of sign of the derivative of this curve, from negative to positive [7]. Materials as gold [4,7,12], copper [13], and silver [11] present VWMG on most substrates, highlighting the importance to understand and control the appearance of the percolation region at low thicknesses and assert its metallic behavior.

Experimentally, the resistance behavior during the film growth, described above, can be modified through variations in the fabrication conditions. However, these variations do not necessarily point out at the same time in a desirable direction. For example, a decrease in the substrate temperature, “move” the percolation region to lower thicknesses [14], but films fabricated under this conditions present higher resistances, due to a structure of small and very “disordered” grains characterizing the film [15, 16]. Other method to overcome these problems, and to achieve the desirable performance conditions in an ultra thin film, is to growth a metallic surfactant layer between the substrate and the film. Some examples, *Blacher et al* [17] reported the use of Cd and Sn as a surfactant layer to modify the islands distribution in gold films on glass; *Formica et al* [18] achieved atomically smooth ultrathin silver films on fused silica, adding a copper seed layer; and *Kastle et al* [19] fabricated ultra flat Au films on sapphire, using Nb as surfactant, achieving the lowest resistivity reported for gold film thinner than 10 nm. In the same direction, in a previous work [10], we reported the use of Cr as metallic surfactant in 10 nm thick gold films. In the search of maximizing electron-surface scattering effect on sample resistivity, we also varied the substrate temperature. We found the highest effect in samples evaporated at 90°C on a chromium 0.8 nm thick layer.

In this work, we study the effect of the chromium surfactant layer on the electrical percolation threshold and on the temperature dependence of the resistance in gold samples

evaporated on mica.

2. Materials and methods

Gold (99.999% purity, Alfa Aesar) and chromium (99.994% purity, MaTeck) were evaporated from tungsten baskets in a High Vacuum System (Turbomolecular pump and diaphragm pump). During the gold evaporation, $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa, whereas for the chromium deposition, $P < 1 \times 10^{-4}$ Pa. The substrate used was muscovite mica (SPI, V-1 grade), and it was elevated at ambient air conditions. Effective thickness “*t*” and deposition rate were measured with quartz microbalances, previously calibrated with ellipsometry (made in home).

For the electrical characterization, we deposited two gold contacts (at least 80 nm thick separated by 4 mm) on the substrate (at SPI Sputter System) previously to sample fabrication.

Three kind of electrical characterizations were made:

- a) In all samples (Au/mica, Au/Cr/mica and Cr/mica films), we performed “*ex situ* characterization” through the resistance measurement, once films were removed from evaporation system. These measurements were performed by a picoammeter (Keithley 6487) controlled by computer. Also, resistance values were supported by measurements with an AC Resistance Bridge (General Radio System), in high resistance samples, and with a Digit Multimeter (Agilent 34401A), in low resistance films.
- b) In Au/Cr/Mica films, we determined the temperature dependence “*T*” of the resistance for $35 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (Air Products cryostat). The resistance was measured through the picoammeter, feeding the samples with currents in alternate direction each 5 seconds, avoiding effects due to temperature differences. For each temperature, the resistance was the mean resistance of the last two measurement minutes. The thermalization time was of ~ 20 minutes.
- c) In Cr/Mica films, we measured the resistance during deposition process (*in situ* characterization). The resistance was measured through the picoammeter, feeding the samples with currents in alternate direction each 5 seconds, avoiding effects due to temperature differences

Voltages used in all measurements, were in the range where they do not affect resistance value.

Morphological characterization of samples and the substrate was performed through atomic force microscopy (AFM Omicron VT SPM, in contact and non-contact mode), and Scanning Tunneling Microscopy (STM Omicron VT SPM). Images were analyzed with WSxM [20] and ImageJ software.

3. Results and Discussion

First, we evaporated a set of gold films on mica at RT, varying the thickness between 2 and 8 nm. These samples are labeled as Au/Mica. For each thickness, we evaporated simultaneously four samples. Once fabrication process was finished, we removed the samples from evaporation system and measured its resistance. The mean of the four measurements was used to determinate the sheet resistance (R_S) associated with a

given thickness. In Figure 1, we present the values corresponding to this set of samples labeled with square symbols. The length of error bar (standard deviation) is smaller than the size of the symbol. We can see that the sheet resistance behavior presents a sharp drop in ~ 3.9 nm. A dashed line was used to highlight this fact in Figure 1.

Next, we fabricated a set of gold films on mica covered with a chromium layer. These samples are labeled as Au/Cr/Mica. In this case, only one sample was deposited in each evaporation. The fabrication process was separated in 5 steps. First, a chromium 0.8 nm thick layer was evaporated on mica at room temperature (RT). Second, substrate temperature was raised to 90°C in 3 hours approximately. Third, the gold film was deposited. Fourth, the sample was annealed at 90°C for one hour. Fifth, the oven was turned off, and the sample was held in vacuum until the next day. In Figure 1, sheet resistances corresponding to this set of samples appear labeled with round symbols. We can see a sharp drop in sheet resistance for $t \sim 1.2$ nm. A dotted line was used to highlight this fact again in Figure 1. Besides, two samples were fabricated only with chromium, conducting the experiment up to the second step. They are labeled as Cr/Mica and are displayed with triangles in Figure 1.

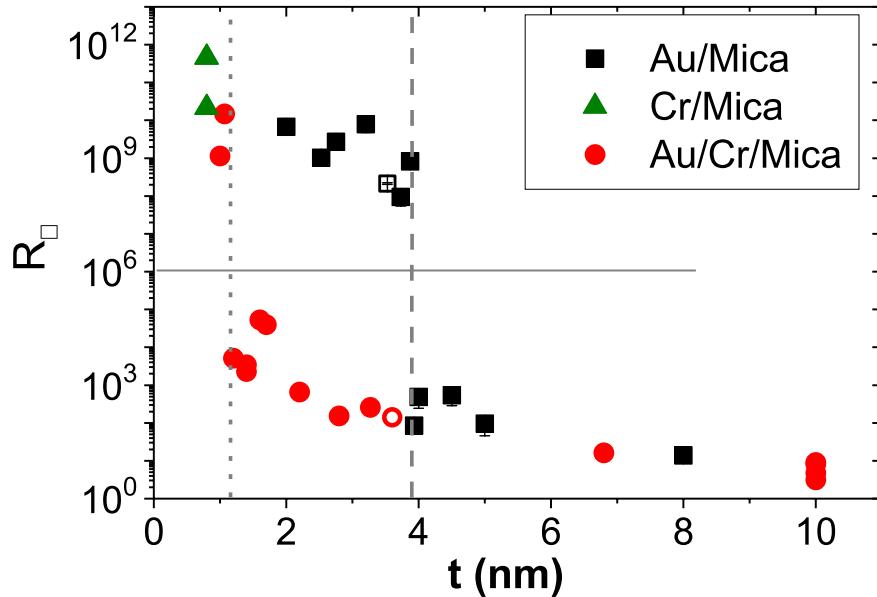


Figure 1: Thickness dependence of the sheet resistance of ultra thin films. Gold samples on mica (Au/Mica) are labeled with square symbols. Gold films on mica with a chromium surfactant (Au/Cr/Mica) are depicted by round symbols. Chromium films on mica (Cr/Mica) are displayed with triangular symbols. Vertical dotted and dashed lines highlight the thickness where the electrical percolation is reached. The horizontal continuous line separates samples that reached percolation from those that did not, in accord to Anderson's criterion [7].

As Anderson stated [7], a criterion to assert that percolation was reached is to achieve a sharp drop in the thickness dependence (or in the time dependence during

fabrication) of the resistance. This resistance change should be of 3 to 4 magnitude orders [7]. In our Au/Mica samples, using this criterion, the electrical percolation thickness (e.p.t) found is \sim 3.9 nm. This value is in the range of others reported for noble metal films that present VVWGM (Ag on quartz, 7 nm [21]; Cu on SiO₂, 2.2 nm [13]; Au on glass, 5.4 nm [7]). However, a deeper justification about differences between reported values is a complex task, because e.p.t also depends on fabrication conditions as pressure, deposition rate, substrate temperature, and deposition method [7, 10, 12]. On the other hand, based on the criterion of the strong resistance decrease, e.p.t found for Au/Cr/Mica films is \sim 1.2 nm. Since the Au/Cr/Mica and Au/Mica film set were fabricated in the same system (under similar deposition rate and pressure), the cause of the decrease of e.p.t should be in the existence the surfactant layer and the different T_s used (90°C, instead RT). However, regarding this last fabrication condition, an increase in T_s in fact generates a higher e.p.t., due to a raise in the mobility of atoms on the surface [14]. Then, the decrease in e.p.t is due only to the deposition of the chromium surfactant layer. In this direction, Blacher *et al* [17] reported a reduction in percolation thickness for Au samples on glass due to a chromium deposition as surfactant, based on a morphological analysis (not on electrical measurements). Although, the thickness of theirs surfactant layer (between 5 and 25 nm) is not comparable with that used in our work (< 1 nm), theirs explanation based on a higher coverage (substrate area fraction covered by the film) for a same thickness could be applicable to our work. To confirm this effect, we measured the effect of chromium surfactant on the gold film morphology through Scanning Probe Microscopy (SPM).

First, non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) was used to analyze the roughness of the chromium surfactant layer. Figure 2a and 2b show a representative image of mica surface and chromium layer surface, respectively. The Z-scales is the same for both images. Whereas mica presents a very flat surface, the chromium layer changes this morphology with height differences up to 14 Å. Also, the mean surface roughness, measured at different zones (500x500 nm²), increases from 0.4 to 1.2 Å, due to chromium deposition. It is important to note that this measurement was performed *ex situ*, then, images probably correspond to Cr₂O₃ due to exposition to air [22].

Since the largest difference in sheet resistance between Au/mica and Au/Cr/mica samples is observed for thicknesses \sim 3 nm (Figure 1), we analyzed the morphology of one sample from each set which present thicknesses in the vicinity of this value. Figure 2c display a typical AFM image of Au/mica film 3.5 nm thick, whereas Figures 2d shows a representative STM image of Au/Cr/mica 3.6 nm thick. In Figure 1, these samples appear represented by a hollow square and a hollow circle, respectively.

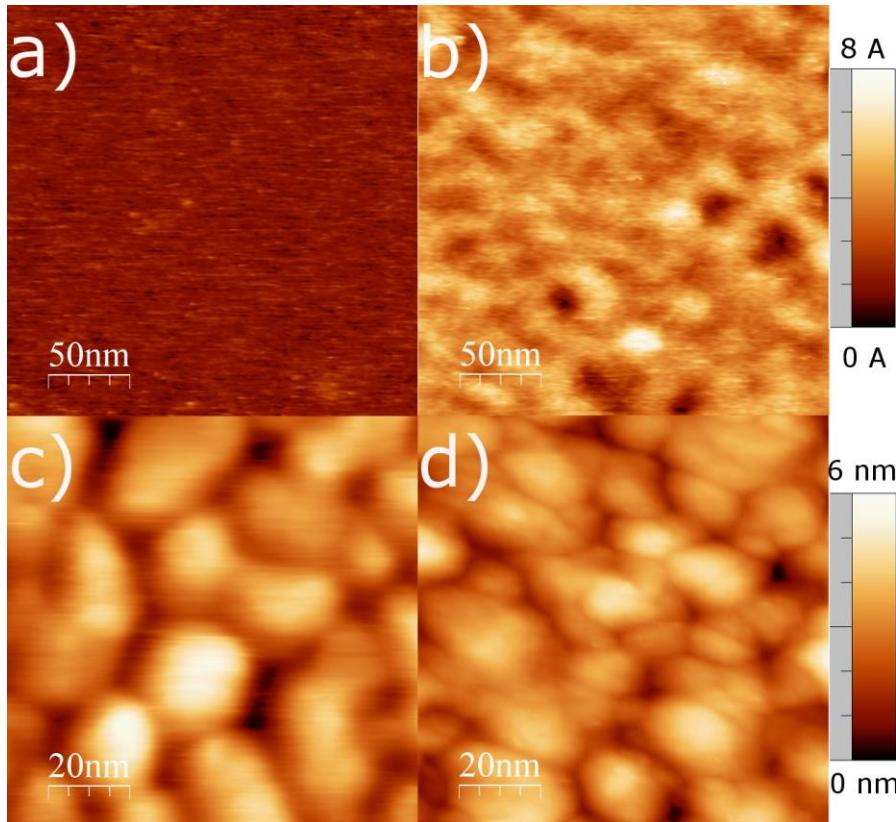


Figure 2: Non-contact AFM images of a) mica (Image size: $250 \times 250 \text{ nm}^2$; upper Z-scale), and b) chromium surfactant 0.8 nm thick on mica (Image size: $250 \times 250 \text{ nm}^2$; upper Z-scale). c) Contact AFM images of Au/mica sample 3.5 nm thick (Image size: $100 \times 100 \text{ nm}^2$; lower Z-scale). d) STM images of Au/Cr/mica sample 3.6 nm thick (Image size: $100 \times 100 \text{ nm}^2$; lower Z-scale).

The Au/mica sample presents wide gaps between islands. This structure is typical of a system where the electrical percolation has not been reached; electrical conduction is mediated by tunnel current, and therefore, presents a high sheet resistance [23,24]. In this sample, was unfeasible to acquire images by STM. On the other hand, the Au/Cr/Mica film is conformed by series of small size grains between the largest grains. This structure ensures the existence of a series of paths for electrical current transport, and then, a low sheet resistance.

Since gold thin films on mica present a VWGM, at low coverage, atoms generate isolated structures instead a gold uniform layer. This characteristic behavior is summarized in the phrase “gold does not wet the substrate” [11]. The effect of chromium layer is modified the substrate, producing more nucleation centers for gold atoms. That is, the interaction gold-chromium/mica is better than that gold-mica, resulting in a greater amount of substrate zones covered by gold in the early stage of film growth. Due to this morphological difference, the thin chromium layer ($<1 \text{ nm}$) between the gold film and the substrate decreases the film resistance by several orders of magnitude.

Gold ultra thin films on mica, with Cr as surfactant, present a sheet resistance of 5 orders of magnitude lower than that of the Au/mica films. However, this does not

necessarily imply a metallic behavior. To deepen in this question, we analyze the resistance as a function of temperature.

In 1968, *Andersson* [7] stated that the sign of the temperature coefficient changes once a sample has reached percolation: before percolation, it is negative (or semiconductor type) and after percolation, positive (or metallic type). Seeking this sign change, we measured the resistance as function of temperature ($35 < T < 300$) in Au/Cr/mica samples. Figure 3 shows the quotient between the resistance at temperature T and the resistance at 300 K, $R(T)/R(300)$, as function of temperature, for three Au/Cr/mica samples that have supposedly reached e.p.t. These samples, with thickness of 1.4, 2.2 and 2.8 nm, are labeled with square, round and diamond symbols, respectively. These three samples present a negative, “zero” and positive temperature coefficient, respectively. Inset shows the thickness dependence of sheet resistance at RT of Au/Cr/mica and Cr/mica samples, highlighting the three samples displayed in Figure 3 (symbols are the same). The temperature coefficients of all samples with thicknesses below 1.4 nm are negative, while films thicker than 2.8 nm have positive temperature coefficients (not shown).

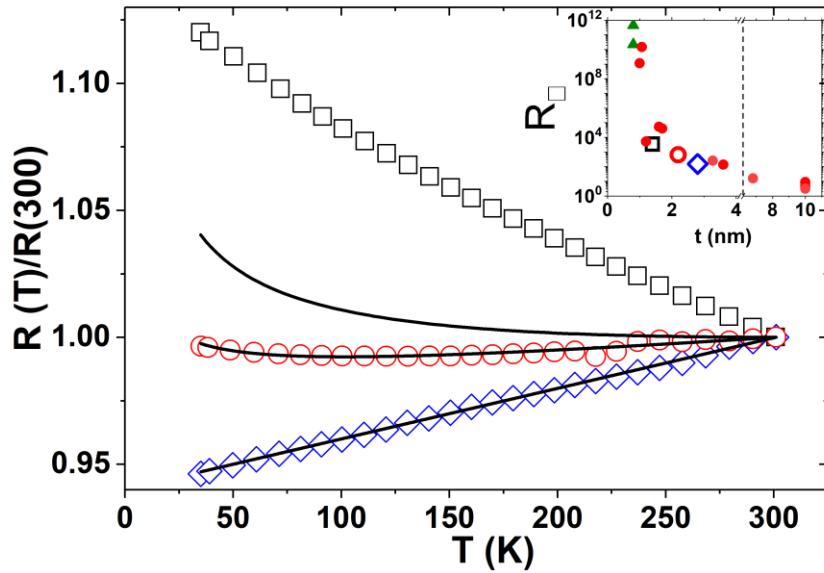


Figure 3: $R(t)/R(300)$ as function of temperature. Empty square, circle and diamond symbols label data from 1.4, 2.2 and 2.8 nm Au/Cr/Mica thick films, respectively. Continuous lines depict the adjustment through Yajadda’s model [13,14]. Inset: Sheet resistance at RT as function of thickness for Cr/Mica and Au/Cr/Mica samples, highlighting resistance values of films showed in Figure 3 (symbols are the same).

In 1996, *Rycroft and Evans* [13] reported a thickness range where iron films present zero temperature coefficients. They observed a change in temperature coefficient from negative to “zero” at $t \sim 2$ nm and a change from “zero” to positive temperature coefficient at $t \sim 6$ nm. The range where temperature coefficient is “zero” was named “semi-continuous film region” [12]. This “region” is limited by two “landmarks” in the film growth: to reach electrical percolation, and to achieve a coverage ~ 1 [13]. In our experiment the 2.2 nm thick film is within this range. Although we did not find the exact limits, the change from zero to positive temperature coefficient happens at 2.8 nm, at most.

To discuss about this region, first, we should start asking for the meaning of "zero" coefficient temperature.

The resistance trend of our semi-continuos film (empty round symbols in Figure 3), presents a minimum resistance at $T \sim 120$ K. A slight monotonic resistance increase appears before and after this temperature. Also, for $T > 240$ K, resistance trend presents slight fluctuations. All resistance variations (the increases and fluctuations) in this sample are lower than 1% of $R(300)$. *Yajadda et al* [25,26] reported a similar resistance trend (variations lower than 2%) for two Au/SiO₂ samples of 18 nm and 21 nm. Instead of an explanation based on the sample's morphology, they proposed one based on electrical conduction mechanisms around percolation. *Yajadda et al* [25,26] proposed that the temperature dependence of electrical resistance $R(T)$ around percolation can be modeled by the contribution of two mechanisms, the metallic contribution of the gold island, $R_{Au}(T)$ and the tunnel current between islands, $R_t(T)$:

$$R(T) = R_{Au}(T) + R_t(T),$$

Then, the first term contributes with a positive temperature coefficient, and the second, with a negative coefficient. Therefore, a sample that presents comparable contributions generated by both mechanisms, could exhibit a minimum value in $R(T)$, depending on measurement temperature range.

We used this model to adjust $R(T)$ of our three samples depicted in Figure 3. Following *Yajadda et al* [25,26], we represented the metallic contribution as:

$$R_{Au}(T) = R300(1 + \alpha(T - 300))$$

where $R300$ is the electrical resistance from metallic contribution at 300 K, and α , the resistance coefficient temperature.

On the other hand, following the same Reference, we used for the non-metallic contribution a conduction percolation model [25,26]:

$$R_t(T) = \hat{\eta} e^{\beta L(T)} e^{\sqrt{C/T}}$$

where, $\hat{\eta}$ and C are constants related to electron density of states at the Fermi level and to Coulomb blockade energy, respectively; β is the tunnel decay constant; and $L(T)$ the gap between two adjacent islands. This last term can be calculated from $L(T) = L300(1 + \gamma(T - 300))$, where γ is the linear thermal expansion coefficient of the substrate and $L300$ is the average width of the tunnel gap [25,26].

Table 1: t : film thickness; $R300$: electrical resistance from metallic contribution at 300 K; α : resistance coefficient temperature; $\hat{\eta}$ and C , are parameters related to electron density of states at the Fermi level and to Coulomb blockade energy, respectively; β : tunnel decay constant; and γ : linear thermal expansion coefficient of the substrate.

t (nm)	$R300$ (Ω)	α (K^{-1})	$\hat{\eta}$ (Ω)	C (K)	$\beta \cdot L300$	$\gamma *$ (K^{-1})
2.8	269	2.0×10^{-4}	--	--	--	--
2.2	36	6.7×10^{-4}	1.1×10^{-4}	0.021	16.1	3×10^{-6}
1.4	--	--	2.2×10^{-3}	0.021	14.4	3×10^{-6}

* This value corresponds to mica, and it was not varied.

Continuous lines in Figure 3 depict adjustments of this model, and the obtained parameters appear in Table 1. The model represents quite well the resistance behavior for the 2.2 nm thick sample (the sample that show the "zero" temperature coefficient),

predicting a minimum value at ~ 100 K, quite close to experimental minimum value found at ~ 120 K. Also, it represents well the temperature coefficient change, from a non-metallic behavior to a metallic one. On the other hand, for the 1.4 nm thick film, the adjustment parameters from metallic contribution produce negligible changes in the theoretical prediction. By counterpart, for the 2.8 nm thick sample, the role of non-metallic contribution is not relevant. Then, in these two samples, we performed the adjustment only with one of the contributions, metallic or non-metallic (see Table 1). The poor adjustment for 2.8 nm thick film, can be slightly improved adding the metallic contributions, however the values of parameters start to move away from those reported by Reference 26, and they lose physical meaning.

This last observation opens a discussion about the applicability of this model to our samples, in special for those films that present low thicknesses. Since these films do not have a “simple morphology” (islands with well-defined morphologies) as those modeled by Yajadda *et al* [25,26], the comparison between the obtained values for the parameters is a complex task. For example, to interpret the parameters related to tunnel current (as the product $\beta \cdot L300$), we should at least estimate the distance between islands. Whereas in samples like those shown in Figure 2c (similar to References 25 and 26), we can measure and discuss about a distribution of separation distances between islands, in our samples this is impractical due to the presence of a chromium layer below the gold film (samples as those depicted in Figure 2d). A more realistic model should consider the existence of two layers, one composed by chromium and the other by gold. A simple two-layer model with this characteristic is depicted in Figure 4a.

To the best of our knowledge, a theory to calculate the transport coefficients around percolation in a two-layer model does not exist. However, analyzing this more realistic representation appears a new point that should be, at least, unraveled in our work: the contribution of chromium layer to the electrical resistance of the film. Pointing out in this direction, we measured the *in situ* resistance during the chromium film growth and during its aging process. Figure 4b shows the sheet resistance as function of thickness for three Cr/mica films. Square and triangular symbols depict the resistance measured during deposition process of two different samples. Similar resistance behavior has been reported for Cr films on glass [27]. To determine if the current used in the measurement affects the obtained values, we measured the resistance of one sample only in two time intervals. These values were labeled with round symbols.

Considering that the uncertainty in thickness is at most 10%, then, the chromium layer is ever thinner than 1 nm (nominal thickness 0.8 nm). For this thickness, from Figure 4b, we can see that the minimum value for chromium layer sheet resistance once finished the deposition, is $1 \times 10^6 \Omega$ (with dashed lines in Figure 4b). Going back to Figure 1, this value is at least three magnitude orders higher than that measured in films where percolation was reached. On the other hand, the time between the deposition of chromium and gold is approximately three hours, then the resistance increase due to should also be considered.

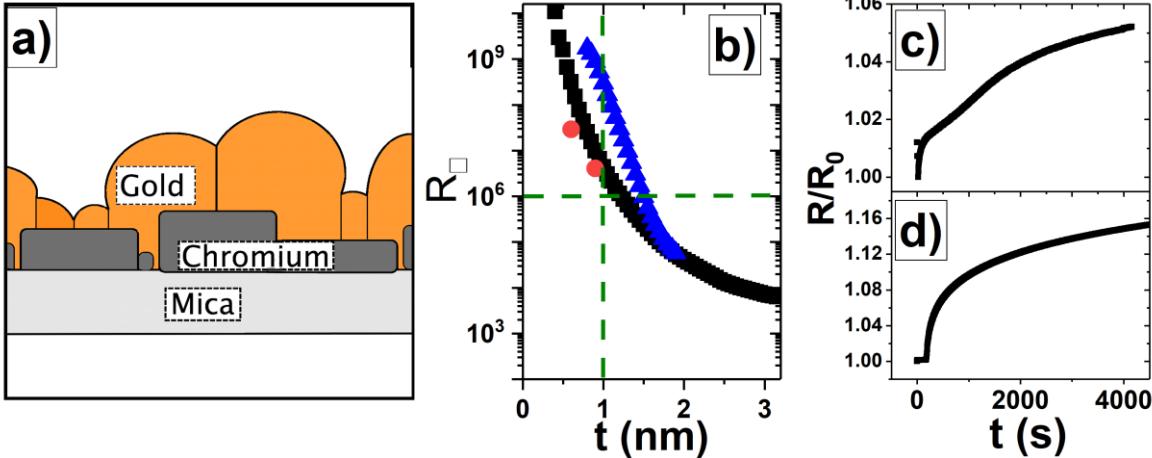


Figure 4: a) Representation of Au/Cr/mica films. b) Thickness dependence of sheet resistance for Cr/mica films during its deposition process. Square and triangular symbols depict the resistance measured during deposition process of two samples. Round symbols represent the resistance measured only during two time intervals of another sample. Representative behavior of $R(t)/R_0$ during aging process c) in vacuum and d) during the inlet of air into the vacuum system. In Figure 4c, R_0 is the resistance measured once deposition was finished. In Figure 4d, R_0 is the resistance measured before the inlet valve was opened.

Figure 4c shows the resistance behavior of the chromium film during aging process in high vacuum and at room temperature. The trend of $R(t)/R_0$ (where R_0 is the resistance once deposition was finished) is characteristic of aging process in films before percolation and it is mediated by materials diffusion (see for example, silver on glass [28]; gold on glass [29]; niobium on mica [30]). Essentially, the same resistance behavior was found when temperature of sample holder increased from RT to 90°C, except that the size of resistance change grew up to ~ 20%.

Since the aging of chromium layer was performed in high vacuum and not in ultra high vacuum, a slight oxidation effect might be considered. Figure 4d shows the typical trend of $R(t)/R_0$ when air was pumped into the vacuum chamber, where R_0 is the resistance measured before the inlet valve was opened. In this case we observe the typical effect of oxidation in which metallic Cr is converted to Cr_3O_2 [31], increasing the resistance. A detailed explanation of aging effects on resistance require more work and a electrical transport model, however, we can experimentally assure that once Cr evaporation is finished, resistance increases. Then, the idea of a minimum sheet resistance about $1 \times 10^6 \Omega$ is strengthened.

From analysis presented above related to electrical transport Cr layer, we can assert that once percolation is reached, the main contribution to electrical transport properties is that due to the gold film. That is, the effect of chromium layer on electrical resistance should be negligible, and its function in Au/Cr/mica samples is to modify the growth mode of gold on mica.

4. Summary

We studied the effect of a Cr layer in the sheet resistance of gold ultrathin films deposited on mica at 90 °C. For this purpose, we analyzed gold films of thicknesses

between 1 nm and 10 nm deposited on mica previously covered by a 0.8 nm thick chromium layer (Au/Cr/mica) and compared them with films directly deposited on mica (Au/mica). We found that the abrupt sheet resistance decay related to electrical percolation is achieved at a meaningful lower thickness when Cr is present, 1.2 nm compared to 3.9 nm. This results in differences in sheet resistance of ~ 5 orders of magnitude between Au/Cr/mica and Au/mica samples with thicknesses in this range. The difference in the achievement of electrical percolations is given by the morphology of the gold thin film. The VWGM of gold on mica, which leads to the formation of large isolated grains, is affected by the Cr layer, and results in the formation of small grains between the large ones. This new structure implies a higher coverage with the consequent of a quite lower resistance.

We also analyzed film resistance as a function of temperature to determine if reaching e.p.t implies a metallic behavior. We found that films between 1.2 nm and 2.2 nm have a semiconductor trend, even though they have already surpassed e.p.t if purely related to a resistance sharp decrease. Only above 2.8 nm we can assure that gold films on Cr/mica are metallic. Films near 2.2 nm present a zero temperature coefficient, this means electrical conduction driven by tunneling still plays an important role.

Finally, we proved that the contribution of the Cr layer to electrical conductivity of samples above 2.8 nm can be neglected. So, the influence of the Cr layer on metallic ultrathin films, is mainly as surfactant.

Acknowledgement

I especially thank Professor Luis Moraga Jaramillo for his discussions and teaching on the subject of this article. This work was partially financed by project “Fondecyt de Iniciación n°11140787” and “Fondecyt 1181905”. P. H. and V. Del C. acknowledge support from “Fondecyt n°1171584”. S.B. acknowledges support from “Beca de doctorado de Conicyt n° 21150492”

Reference

- [1] Raul C. Munoz, and Claudio Arenas. Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces. *Applied Physics Review* 4 (2017), 0111102.
- [2] Sarah L. T. Jones, Alfonso Sanchez-Soares, John J. Plombon, Ananth P. Kaushik, Roger E. Nagle, James S. Clarke, and James C. Greer. Electron transport properties of sub-3-nm diameter copper nanowires. *Phys. Rev. B* 92, 115413 (2015).
- [3] Luis Moraga, Claudio Arenas, Ricardo Henriquez, and Basilio Solis. The effect of surface roughness and grain-boundary scattering on the electrical conductivity of thin metallic wires. *Phys. Status Solidi B* 252, 219–229 (2015).
- [4] Weihuang Xue and Wenhua Gu. Conductivity size effect of polycrystalline metal nanowires. *AIP Advances* 6, 115001 (2016).
- [5] Marcelo E. Robles, Claudio A. Gonzalez-Fuentes, Ricardo Henriquez, German Kremer, Luis Moraga, Simón Oyarzun, Marco Antonio Suarez, Marcos Flores, Raul C. Munoz. Resistivity of thin gold films on mica induced by electron–surface scattering:

Application of quantitative scanning tunneling microscopy. *Applied Surface Science* 258 (2012) 3393–3404

- [6] www.itrs2.net
- [7] Thorwald Andersson. The electrical properties of ultrathin gold films during and after their growth on glass. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976), 973.
- [8] G.B. Smith, A. I. Maaroof, and M. B. Cortie. Percolation in nanoporous gold and the principle of the universality for two-dimensional to hyperdimensional networks. *Phys. Rev. B*, 165418 (2008).
- [9] E.V. Barnat, D. Nagakura, P.-I. Wang, and T. -M. Lu. Real time resistivity measurements during sputter deposition of ultrathin copper films. *J. Appl. Phys.* 91 (2002), 1667-1672.
- [10] Ricardo Henriquez, Valeria Del Campo, Claudio Gonzalez-Fuentes, Jonathan Correa-Puerta, Luis Moraga, Marcos Flores, Rodrigo Segura, Sebastián Donoso, Francisca Marín, Sergio Bravo, and Patricio Häberle. The effect of electron-surface scattering and thiol adsorption on the electrical resistivity of gold ultrathin films. *Applied Surface Science* 407 (2017) 322–327.
- [11] Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press. Second Edition, 2002.
- [12] F. Ruffino, V. Torrisi, G. Marletta, and M.G. Grimaldi. Kinetic growth mechanisms of sputter-deposited Au films on mica: from nanoclusters to nanostructured microclusters. *Appl. Phys. A* 100 (2010) 7.^{[L][SEP]}
- [13] I. M. Rycroft, and B. L. Evans. The in situ characterization of metal film resistance during deposition. *Thin Solid Films* 290-291 (1996), 283-288.
- [14] H. Fredriksson, B. Persson, and L. Yström.^{[L][SEP]} Investigations of the Structural and Electrical Properties of discontinuous Gold Films Condensed on SiO₂ and Glass Substrates. *Physica Scripta*. 3 (1971) 169-174.
- [15] R. Henriquez, M. Flores, L. Moraga, G. Kremer, C. González-Fuentes, R. C. Munoz, Electron scattering and grain boundaries in thin Au films, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 315.
- [16] R. Henriquez, S. Cancino, A. Espinosa, M. Flores, T. Hoffmann, G. Kremer, J.G. Lisoni, L. Moraga, R. Morales, S. Oyarzun, M.A. Suarez, A. Zúñiga, R.C. Munoz, Electron grain boundary scattering and the resistivity of nanometric metallic structures, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 113409.
- [17] S. Blacher, F. Brouers, P. Gadenne, and J. Lafait. Morphological analysis of discontinuous thin film on various substrates. *Journal of Applied Physics* 74, 207 (1993).^{[L][SEP]}
- [18] Nadia Formica, Dhriti S. Ghosh, Albert Carrilero, Tong Lai Chen, Robert E. Simpson, and Valerio Pruner. Ultrastable and Atomically Smooth Ultrathin Silver Films Grown on a Copper Seed Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 3048–3053
- [19] G. Kästle, H.-G. Boyen, A. Schröder, A. Plett, and P. Ziemann. Size effect of the resistivity of thin epitaxial gold films. *Phys. Rev. B* 70, 165414 (2004).^{[L][SEP]}
- [20] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.^{[L][SEP]}
- [21] N. Nakamura, N. Yoshimura, H. Ogi, and M. Hirao.^{[L][SEP]} Formation of continuous metallic film on quartz studied by noncontact resonant ultrasound spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 118, 085302 (2015).

- [22] V. Maurice, S. Cadot, and P. Marcus . XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110). *Surface Science* 458 (2000) 195–215
- [23] A. Alkhatib, T. Souier, M. Chiesa. Non-ohmic transport behavior in ultra-thin gold films. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 840–845.
- [24] Martin Hövel, Bruno Gompf, and Martin Dressel. Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold *Physical Review B* 81, 035402 (2010). ^[1]
- [25] M. M. A. Yajadda, I. Levchenko, and K. Ostrikov. Gold nanoresistors with near-constant resistivity in the cryogenic-to-room temperature range. *Journal of Applied Physics* 110 (2011), 023303.
- [26] M. M. A. Yajadda, K.-H. Müller, and K. Ostrikov. Effect of Coulomb blockade, gold resistance, and thermal expansion on the electrical resistance of ultrathin gold films. *Physical Review B* 84, 235431 (2011).
- [27] J. A, J. Lourens, S. Arajs, H. F. Helbig, L. Cheriet, and El-Sayed A. Mehanna. The electrical resistance of Cr films. *J. Appl. Phys.* 63 (1988), 4282.
- [28] T. W. H. Oates, L. Ryves, and M. M. M. Bilek. Dynamic spectroscopic ellipsometry determination of nanostructural changes in plasmonic silver films. *Optics Express* 15 (2007), 15987.
- [29] T. Andersson. Resistance variation and field effects in thin gold films after growth in an electric field. *J. Appl. Phys.* 47 (1976), 1752.
- [30] J. Wu, Z. Wang, K. Wu, J. Zhang, C. Li, and D. Yin. Observation of post-deposition resistance relaxation during growth of semicontinuous metal films. *Thin Solid Films* 295 (1997), 315-319.
- [31] A. Stierleand H. Zabel. Kinetics of Cr_2O_3 growth during the oxidation of Cr(110). *Europhys. Lett.*, 37 (5), pp. 365-370 (1997).

Electrical percolation and aging of gold films.

Ricardo Henriquez^{a,*}, Sergio Bravo^a, Roberto Roco^a, Valeria Del Campo^a, Luis Moraga^b, Daniel Kroeger^a, and Patricio Häberle^a.

^a*Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso 2390123, Chile.*

^b*Universidad Central de Chile, Toesca 1783, Santiago 8370178, Chile.*

* Corresponding author. E-mail addresses: ricardo.henriquez@usm.cl, rahc.78@gmail.com (R. Henriquez). Phone: 56 32 2654021. ORCID: 0000-0001-5141-1676

Abstract

Electric transport in ultrathin metallic films can be either “percolative” or “conductive” depending on the links between the islands which constitute the film. Once the formation of long-range connections develops inside the structure, the sample reaches the percolation threshold. In this work, we performed quantitative study of the electrical resistance of Au films, as a function of coverage. Film resistance displays a universal scaling law dependence with a critical exponent of 1.9 before percolation, which changes to 1.5 after percolation. These values are between the theoretical predictions for the evolution of growth as 2D or 3D systems. We also verified the effect of deposition parameters on resistance trends during film fabrication. A rise in pressure or deposition rate results in a lowering of the thicknesses at which percolation occurs. A decrease in the substrate temperature modified the typical resistance behavior of the Volmer-Weber growth mode to a trend of 2D growth mode. Finally, we present results describing the effect of film’s aging on the electrical resistance, which is responsible for an important reduction in the film resistance after percolation, a process mainly mediated by material diffusion.

Keywords

Electrical resistance, gold films, percolation, critical exponent, aging.

1. Introduction

Electrical conduction through metallic wire or ultrathin films when their dimensions diminish to nanometric scales is today a relevant technological issue. Recent publications show its relevance in the semiconductor industry and raise a series of open questions related to the basic science of this phenomenon [1-4]. The field of science, which relates better to this subject, can be identified as the study of "size effects" on electrical transport properties. Characteristic lengths of structures conducting electrical current have decreased to ~ 10 nm [5], reaching a value, for which an ultra thin film fabricated of Au, Cu or Ag, does not necessarily present a metallic behavior [6-9].

In the early stage of film (or wire) growth, the structure is characterized by isolated islands of material. Then, as further material is added, these islands coalesce into structures, characterized by different sizes and shapes, but leaving zones without materials between them. The electric transport is more like that of a liquid in a porous medium; this is a more "percolative" than "conductive" process. A high resistance and a negative temperature coefficient characterize the film [6] in this regime. Once the formation of long range connections, capable of providing unambiguous paths for electrical current transport, are established, the sample reaches the percolation threshold [9].

The process described above, does not finish there in a "stationary final state", what indeed happens is that the electrical and structural characteristics continue to change. The film does not present still a metallic behavior [10], aging affects strongly the sample electrical resistance [6], and can even the percolation condition, simply by changing the temperature [11], among other parameters. However, despite different factors that affect the process, the resistance change through percolation threshold is expected to present a universal behavior associated to a critical exponent (or coefficients), that is, an exponent only depend on physical dimension [7].

Percolation is indeed a relatively old subject, spanning more than 60 years of research, with very meaningful contributions to this field [12]. Nonetheless the continuous trend towards smaller circuit dimensions, justifies taking a closer look at phenomena relevant in defining the electrical resistance of this type of systems, especially thin copper films, since they are highly pertinent for the semiconductor industry [5]. The absence of oxidation in normal conditions in gold films [13] allows the possibility of separating the effect of structural changes and chemical induced modifications on the electrical resistance, both during sample fabrication and in the subsequent aging of the thin conductor film. This property makes gold a good starting point for these studies.

In this work, we study the critical exponent of the electrical resistance during percolation process in gold films on mica. Also, we determined the effect of evaporation parameters on resistance trend during film fabrication. Finally, we examine the effect of films' aging process on the electrical resistance, after percolation.

2. Experimental and Theoretical Background

The results presented in this section are examples of the main concepts we consider for the presentation of main results of this work.

Many observations of the initial stages of film formation have pointed to three basic growth modes [14]: 3D growth mode or Volmer-Weber growth (VW), 2D growth mode or Frank Van der Merwe growth (FM), and the intermediary growth mode or Stranski-Krastanov growth (SK). Figure 1 shows a typical representation of these three growth

modes. Gold [4,6], copper [10] and silver [14] present VW growth on a large number of substrates when its fabrication is performed at room temperature.

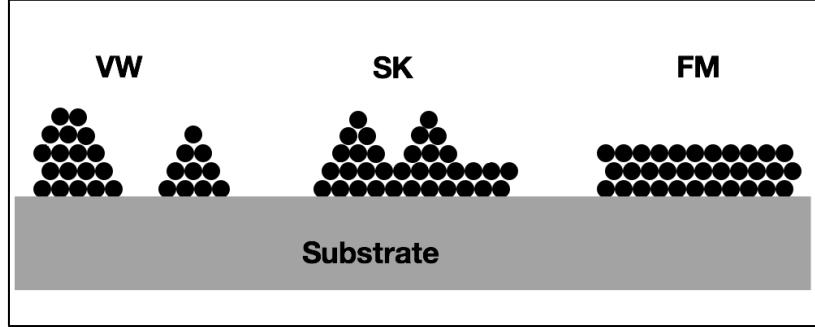


Figure 1: Representation of growth modes: Volmer-Weber growth (VW), Stranski-Krastanov growth (SK) and Frank Van der Merwe growth (FM).

Growth mode determines the behavior of the electrical resistance during the deposition process. Materials with VW growth mode present a characteristic trend. The first experimental work that studied this behavior in detail was published in 1976 by Thorwald Anderson [6]. He measured the electrical resistance of gold films during and after deposition on glass substrates. He separated the thickness dependence of the electrical resistance in four ranges. Figure 2a shows this dependence for a gold sample of our work. Ranges appear labeled with roman numbers and correspond to:

I. In this range, *Anderson* [6] reports an abrupt drop of the electrical resistance, represented by a dashed line in Figure 2a. Resistance is higher than the maximum value measured by our equipment (lower than the minimum current), then we did not detected changes in this range.

II. In this range, the resistance presents a smooth decrease, showing almost a linear dependence of $\text{Log}(R)$ on t . This range is characterized by tunnel conduction between islands separated by nanometric distances.

III. In this range, a second abrupt drop of resistance is observed (at least 3 order of magnitude), and the electrical percolation is achieved. Electrical percolation thickness (e.p.t.) can be defined as the thickness where the function $d(\text{Log}(R))/dt$ allows its minimum value [6]. Figure 2b shows $d(\text{Log}(R))/dt$ as function of film thickness in the vicinity of e.p.t. Statistical percolation theory predicts that resistance (or conductance) in this range can be represented by $R \propto (|p - p_c|)^{\pm\mu}$, where p is a function of material deposited (as thickness “ t ” or fractional substrate coverage “ θ ”), p_c is the value obtained when e.p.t. is achieved, and μ is the critical exponent [7]. $+\mu$ is used for the dependence before percolation and $-\mu$, after percolation.

IV. In this range, *Anderson* stated “a thin film is formed” [6]. However, Rycroft *et al* [10] proposed to consider two subranges: the semi-continuous region and the continuous region. The continuous region is reached when the function Rt^2 achieves its minimum value. Figure 2c shows Rt^2 as function of film thickness in the vicinity of its minimum value.

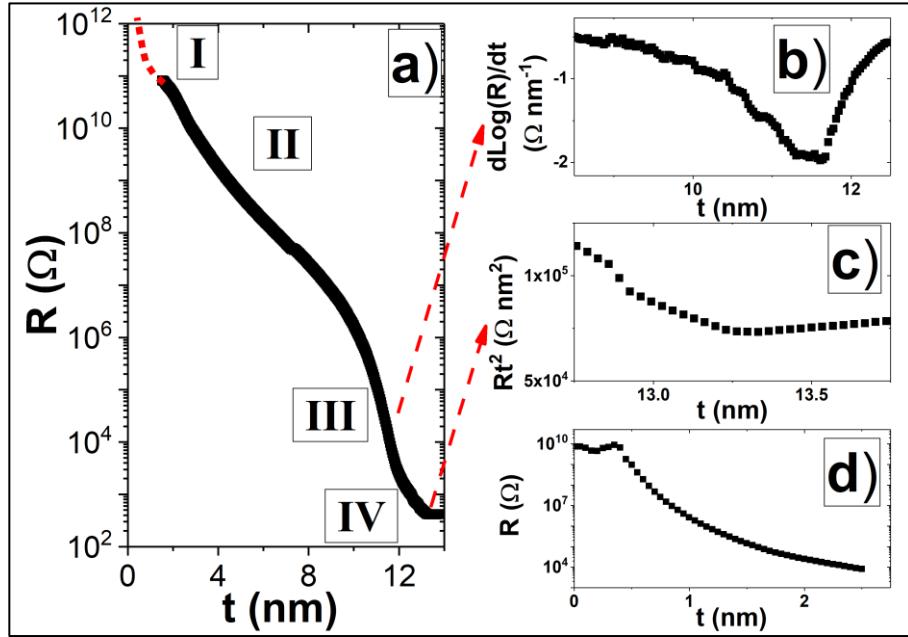


Figure 2: a) Film thickness dependence of the electrical resistance during gold deposition on mica. b) $d(\log(R))/dt$ as function of film thickness in “electrical percolation zone”. c) Rt^2 as function of film thickness in “thin film zone”. d) Film thickness dependence of electrical resistance during chromium deposition on mica.

The behavior just described above does not necessarily appear in materials with a growth mode different from VW. For example, Figure 2d shows the thickness dependence of the electrical resistance during chromium deposition on mica. We can see a resistance decrease without abrupt changes, and resistances lower than $10^4 \Omega$, can be achieved in samples just 2 nm thick. A similar behavior has been reported in platinum and nickel films (for example References 15-17).

Regarding the film aging and its effect on the electrical resistance, *Anderson* [6] measured the resistance change after the deposition process. He observed a resistance decrease in samples where the electrical percolation was achieved, whereas it increased in films where this condition was not attained. Also, the rate of resistance change increases, as film thickness approaches to e.p.t. Figure 3a shows the time dependence of the electrical resistance during evaporation of a sample of our work. Different time intervals in the graph have been labeled as I and II. In zones I, material was deposited on the film, whereas, in zones II, a shutter interrupted this process. In the central interval I, the electrical percolation was achieved. Figures 3b and 3c show a magnification of the zones II before and after e.p.t., respectively. A similar trend and figure were published by *Oates et al* [18] based on the resistance measurement of a silver film on SiO_2 during its deposition process.

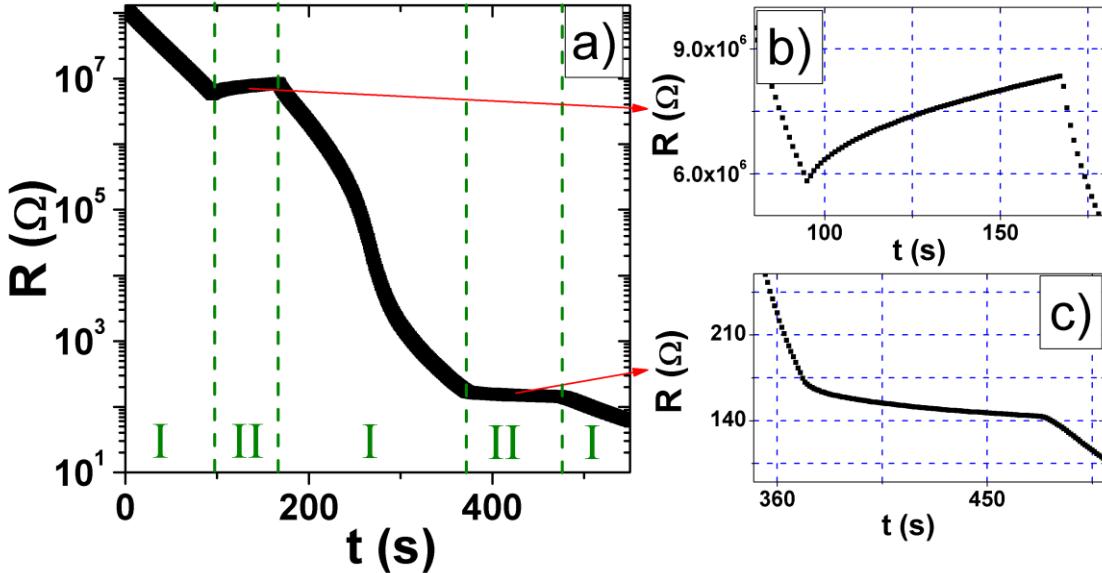


Figure 3: a) Time dependence of electrical resistance during gold deposition on mica. In zones I, material was deposited on the film, whereas in zones II, does not. In the middle zone I, percolation was achieved. b) Magnification of time dependence of electrical resistance before percolation and c) after percolation.

3. Experimental Procedures

Gold (99.999% purity, Alfa Aesar) was evaporated from a tungsten basket in a High Vacuum System (Turbomolecular pump and mechanical pump, $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa) onto muscovite mica substrate (SPI, V-1 grade). Thickness and rate were measured with quartz microbalances, previously calibrated with ellipsometry (made in home) and atomic force microscopy (AFM, Omicron VT SPM). This thickness known as “effective thickness” is labeled as “ r ” throughout this work.

Electrical characterization was performed *in situ* and *ex situ* through resistance measurement. For these measurements, we deposited two gold contacts (at least 80 nm thick separated by 4 mm) on mica (at SPI Sputter System) previously to sample evaporation. A picoammeter (Keithley 6487) controlled by computer, was programmed to feed the samples with currents in alternate direction each 5 seconds, avoiding effects of “parasite voltages” due to different materials or temperature differences. Voltages used were in the range where they do not affect resistance value. Ex situ measurements were also performed by an AC Resistance Bridge (General Radio System) in high resistance samples and by a Digit Multimeter (Agilent 34401A) in low resistance films.

Morphological characterization of samples and the substrate was performed through AFM (Omicron VT SPM). Images were analyzed with WSxM [19] and ImageJ software.

4. Results and Discussion.

4.1. Fractional substrate coverage (θ)

A way to study the relationship between film’s morphology and resistance behavior is by analyzing resistance as a function of film coverage. For this purpose we determined

the fractional substrate coverage θ (substrate area covered by material) as function of thickness. We evaporated a set of samples under similar fabrication conditions changing only the thickness ($P \sim 4 \times 10^{-4}$ Pa, rate ~ 0.4 nm/min, and at RT). Figure 4 shows the thickness dependence of the fractional substrate coverage. Square symbols represent our values obtained for 0.5, 1, 3, 4, 6, 8, and 10 nm thick samples. Since Ruffino *et al* [20] stated “growth of Au on mica is known to be very sensitive to small changes in the evaporation parameters”, we compared our data with other reported for gold films, and they are depicted in Figure 4. Thickness dependence of θ for Au on aC (amorphous carbon) is represented by star symbol [21], for Au on Si, by circles [22], and for Au on mica, by crosses [13].

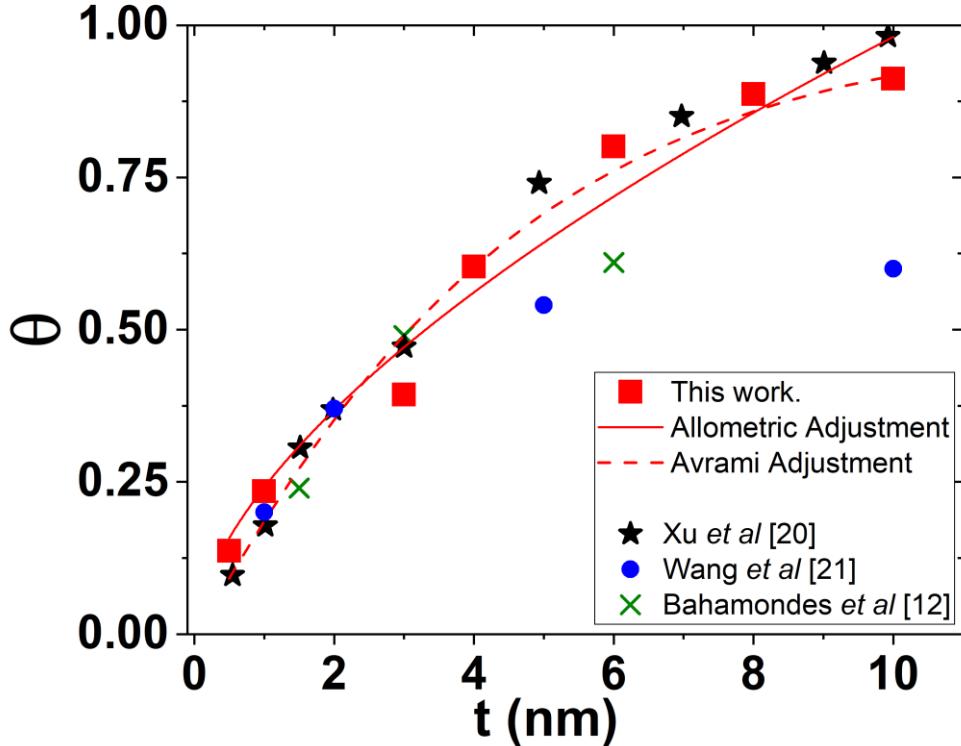


Figure 4: Thickness dependence of fractional substrate coverage of gold on mica (Square symbols). Comparison with values reported for Au on aC [21] (stars), for Au on Si [22] (circles), and for Au on Mica [13] (crosses). Continuous line represents the allometric adjustment, and dashed line represents Avrami adjustment of our data.

We can see in Figure 4 that at low coverage, the behavior of $\theta(t)$ reported in the four works, seems similar, although samples were prepared on different substrates. Further, Xu’s data (gold on aC) [21] and our data present a similar trend in all thickness range.

To perform a comparison between different data, $\theta(t)$ is often represented by two mathematical functions, an allometric function $\theta(t) = A(t)^\alpha$ or an Avramis’ function $\theta(t) = 1 - e^{-at^n}$. We found $A = 0.24$ and $\alpha = 0.61$ for allometric adjustment, and $a = 0.23$ and $n = 1.09$ for Avrami adjustment. Regarding the first adjustment, a theoretical model on the nucleation process [21] predicts $\alpha \sim 1$ for a 2D growth, whereas $\alpha \sim 0.71$ for a 3D growth (with clusters as hemispheres). The last value is obtained considering the cluster

growth in the complete absence of dissociation. If the model is modified imposing that from a certain number of atom upward, clusters are stable, then a continuous decrease in α is predicted. In the limit where infinite atoms are necessary to form a stable cluster α reaches 0.5. Experimental works have reported $\alpha \sim 0.64$ for gold on aC, $\alpha \sim 0.71$ for copper on aC, $\alpha \sim 1.01$ for platinum on aC [21, 23], and these values have been presented as evidence of 3D growth for Au and Cu films, and 2D for Pt films. In our case ($\alpha = 0.61$), a 3D growth for gold on mica is confirmed.

Regarding the second adjustment, a kinetics model reported by Tomellini *et al* [24] for VW growth, relates n with nucleation and individual growth of cluster. Experimental works have reported $n \sim 0.61$ for Ag on GaAs(001)2x4 [36], $1.0 < n < 2.0$ for diamond on Si(100) [24] by chemical vapor deposition, $n \sim 0.79$ for Au on Si(111)[25], and $n \sim 1.06$ for Au on mica [13]. In our work, we found $n = 1.09$ in agreement with Reference 13. This value corresponds well with a model based on a Dirac δ nucleation, however more studies about the number of nucleation center and rate of cluster growth should be performed to understand its applicability.

4.2.- Critical exponent and fractional substrate coverage

We determined critical exponents before and after electrical percolation in samples fabricated at different evaporation conditions. Some authors have obtained this value adjusting directly the resistance as function of $(t - t_C)$ [16], whereas others have performed it, as function of $(\theta - \theta_C)$ [7]. In our work, we used the last method, transforming thickness to fractional substrate coverage through Avramis' adjustment for $\theta(t)$. Although the interpretation of parameters of allometric adjustment is better understood, at high coverage (where percolation is reached in gold films [26]) Avramis function is the best representation of our samples (see Figure 4).

Figure 5 shows the typical behavior of $\text{Log}(I/R)$ as function of $\text{Log}(\theta - \theta_C)$ obtained for all samples after percolation. Before percolation the behavior is similar but as function of $(\theta_C - \theta)$ (not shown). We can see two zones, the first where a linear fit is not good (represented by a dashed line), and the second, where this representation adjusts all data (depicted by a continuous line). A similar trend was reported for palladium films [27]. Values determined from the second zone are reported as critical exponent in our work.

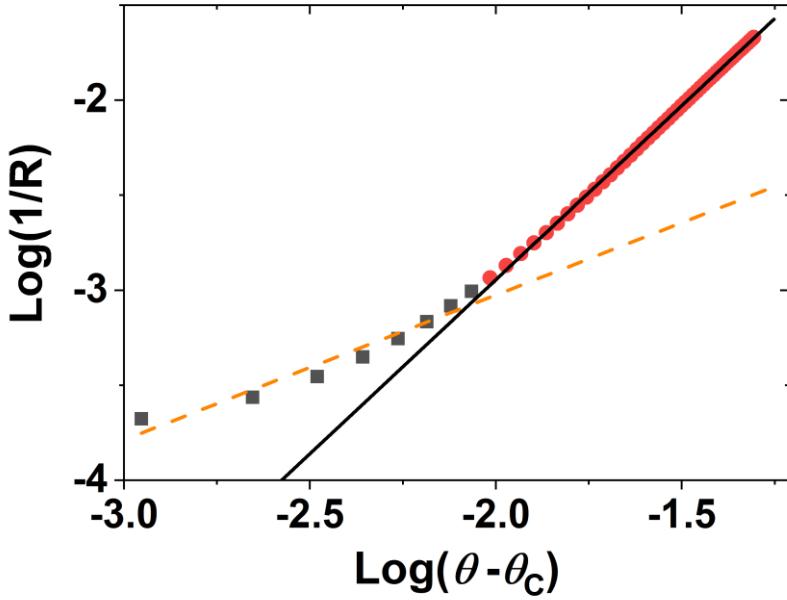


Figure 5: Typical behavior of $\text{Log}(1/R)$ as function of $\text{Log}(\theta - \theta_c)$, for resistance before or after electrical percolation. Dashed and continuous lines represent the linear adjustments for square and round symbols, respectively.

We analyzed five samples evaporated at room temperature and two, at 80°C . Regarding T_s and θ , Reference 38 shows a little difference for thickness dependence of $\theta(t)$ for gold films deposited onto glass at these two evaporation temperatures. Then, we use the same $\theta(t)$ obtained at RT for samples fabricated at 80°C . Critical exponents of our samples are shown in Table 1.

Table 1: Critical exponents “ μ ” before and after percolation as function of substrate temperature “ T_s ”

T_s	μ before	μ after
RT	2.0	1.8
	2.1	1.1
	1.4	1.0
	1.7	1.4
	2.0	4.1 *
80°C	1.9	1.5
	2.1	1.8
Mean	1.9 ± 0.3	1.4 ± 0.3

* This value is not considered in the mean and standard deviation calculated.

Values between 1.4 and 2.1 were found for the critical exponent before percolation, and between 1.0 and 1.8 after percolation (we do not consider 4.1, because it is too far from the others). A correlation with substrate temperature does not appear, and the critical exponent after percolation is always lower than before percolation. Mean values before and after percolation, 1.9 and 1.4 respectively, are between the theoretical values predicted for

2D and 3D systems, 1.33 and 2.0 respectively [12]. Differences with theoretical values of critical exponents in gold have been reported for optical properties [28, 29], and it is always compared this discrepancy with silver, which presents a critical exponent very close to 1.33 [30, 31]. This difference could be because gold presents “an intricate microgeometry” of the structures during percolation [30], or due to differences in tunnel current behavior [32]. The first description was already mentioned as the cause of the high coverage necessary to achieve the electrical percolation in gold films [26]. Then, this should be the main explanation to understand the differences between the behavior of gold and silver.

4.3. Fabrication conditions dependence of resistance behavior

Due to the scarce work about electrical resistance behavior through four ranges defined by *Anderson* [6], and its relation with the fabrication conditions, we started with the comparison of e.p.t. reported in different systems characterized by VW growth at room temperature. Table 2 shows e.p.t. for different samples and its fabrication conditions.

Table 2: Electrical percolation thickness (e.p.t.) for different metal/substrate systems, and its fabrication conditions: deposition technique, pressure (P), and deposition rate (rate). Reference where it was reported is indicated in the last column.

Metals/substrate	e.p.t. (nm)	Deposition technique	P (Pa)	Deposition Rate (nm/min)	Reference
Ag/ Quartz	7 nm	RF- magnetron Sputtering	0.4 (Argon)	--	33
Ag/Mica	11.5**	Thermal evaporation	10^{-6}	1	34
Ag/Glass	12	DC- Magnetron Sputtering	0.066 (Argon)	45	35
Ag/ZnO	8.5	DC- Magnetron Sputtering	0.066 (Argon)	45	35
Ag/glass	20-30	Electroless Deposition	--	--	36
Cu/SiO ₂	2.2	Magnetron Sputtering	0.1 (Argon)	10.2	10
Cu/glass	10	Thermal evaporation	10^{-5}	1.2	30
Cu/glass	10-20	Electroless Deposition	--	--	36
Cu/glass	1.5-9	Pulsed Laser Deposition	10^{-4}	--	37
Au/glass	8.6	Thermal	10^{-3}	4.2	38

		evaporation			
Au/SiO	6.6	Thermal evaporation	10^{-3}	4.2	38
Au/glass	12.9*	Ion assisted deposition	10^{-3}	3	39
Au/glass	10*	Ion assisted deposition	10^{-3}	9.6	39
Au/glass	5.3	Thermal evaporation	10^{-7}	0.45 - 4.6	6
Au/SiO ₂	7	Thermal evaporation	--	12	39
Au/Borosilicate glass	8	Thermal evaporation	UHV	6	40

* e.p.t. was determined as the thickness where $R \sim 7 \times 10^3 \Omega$;

** e.p.t. was determined as the thickness where $R \sim 1 \times 10^4 \Omega$;

From Table 2, we can determinate for Au and Ag an e.p.t. range between 5 and 13 nm, whereas for Cu, this range can be broken with values as low as ~ 2 nm. On the other hand, we can see different e.p.t. depending on substrate and fabrication conditions, but we can not discriminate the effect of each of them. Moreover, some conclusions of those works seem contradictory (these will be discussed later, and contrasted with our results). Based on these observations, we studied separately the effect of each fabrication condition of our evaporation system on the resistance behavior, keeping the others controlled.

Figure 6a shows a representative comparison between two measurements of electrical resistance during sample growth in which the only difference was the evaporation rate. We can see that both trends were quite similar, appearing differences only in the thickness where a range ends and the next begins: changes occur at lower thickness for higher evaporation rate. In particular, e.p.t. decreases as deposition rate increases. This behavior points out in the same direction of that reported by Reference 39, but not by references 6 and 37, where the fabrication rate does not affect to e.p.t. To understand this discrepancy, we should considerer the effect of rate deposition in at least three range values. In a first range, where the deposition rate is very low, the number of atoms arriving to surface is similar to or lower than the number of atoms re-evaporated, then, no changes in resistance can be measured [38]. The limit of this range depends on the other fabrication conditions (temperature, pressure, substrate, etc.). For thermal evaporation of gold on glass at 10^{-3} Pa, it was estimated in 3 nm/min [38]. Surpassing this limit, a second range appears, in which atom diffusion on the surface controls the process. In a VW growth (as in Au/mica system), atoms are more strongly bound to each other than to the substrate, then they move to find another atom or some nucleation center (for example, a substrate defect or contamination), resulting in 3D islands. In this range, the deposition rate affects slightly or does not affect the resistance behavior and e.p.t. For thermal evaporation of gold on glass at 10^{-7} Pa, this second range was found between 0.45 and 4.6 nm/min [6]. In the third range, the deposition rate is so high that the atoms that arrive to the surface do not achieve to move to their equilibrium position, diminishing the 3D island formation. In this range, an

increase in deposition rate modify the growth, tending “to wet” the substrate. The change of evaporation rate from 0.4 nm/min to 1 nm/min in our samples shows this last effect.

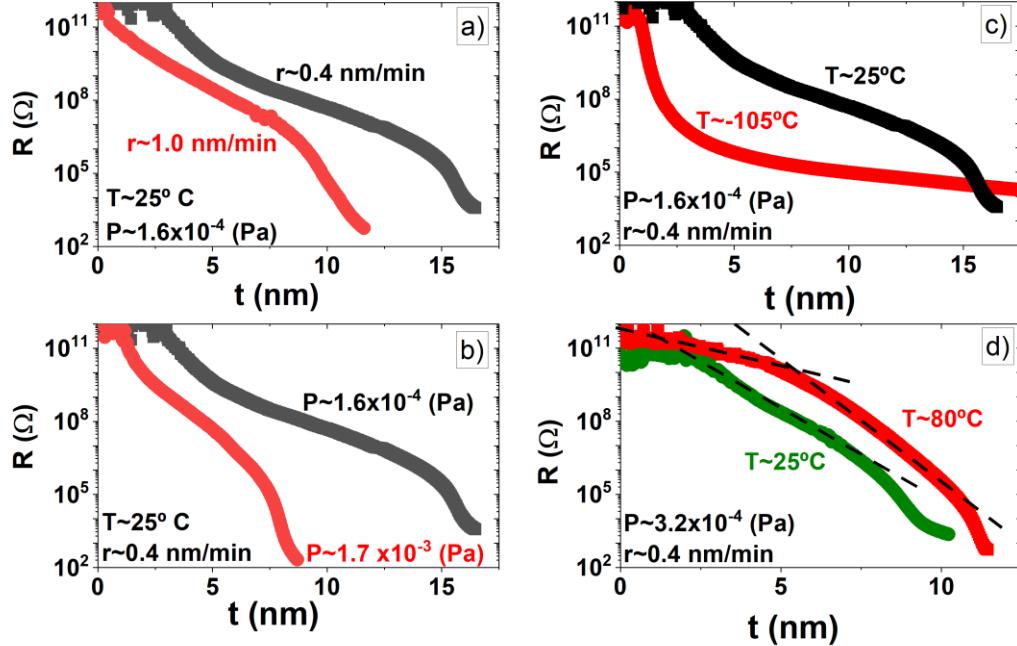


Figure 6: Thickness dependence of electrical resistance during gold film deposition on mica at different conditions of a) deposition rate; b) pressure; c) and d) substrate temperature.

Figure 6b shows a representative comparison between two measurements of electrical resistance during fabrication in which the only difference was the pressure. The effect on resistance trend of increase the pressure one order of magnitude (from $\sim 10^{-4}$ to 10^{-3} Pa), is similar to enhance the deposition rate (Figure 6a). We did not find a study that relates pressure and e.p.t. in a thermal evaporation system. However, the explanation can be “on” the substrate. Cleaved mica presents potassium ions randomly distributed on the surface, which generate an interaction with gold atoms that is modified due to presence of atmospheric contaminants [41, 42]. Therefore, mica surface varies depending on it was air-cleaved or vacuum-cleaved. Further, Reference 41 showed that the surface of ultra high vacuum-cleaved mica (10^{-8} Pa) is modified with a short exposure to pressures in the order of $\sim 10^{-1}$ - 10^{-2} Pa. In our work, “the high pressure” was $\sim 10^{-3}$ Pa, but with large exposure prior to evaporation. This can result in a similar effect, modifying the mica surface and generating more nucleation centers. These centers should be responsible for achieving e.p.t. at lower thicknesses.

Figure 6c and 6d show the effect of substrate temperature (T_S) on resistance behavior. When T_S decreases, the mobility of gold atoms on the mica surface diminishes resulting in a 2D growth instead 3D, therefore resistance behavior during gold growth at low temperature resembles that of chromium films growth (Figure 2d).

On the other hand, when T_S increases, the mobility of gold atoms on the mica surface is enhanced. Consequently, e.p.t. increases for larger temperatures, as expected.

This effect was reported by Fredriksson *et al* [38] for Au/glass at $T_s = 75^\circ\text{C}$, 150°C and 200°C .

Regarding the shape of resistance curves during film growth, two clear alterations appear when temperature increases. First, range II presents a concave curvature at 80°C , whereas it is convex at RT (slightly in some case). Second, the appearance of a "subrange" between stages I and II for high temperatures. This is highlighted in Figure 4d with the upper dashed line. This behavior can be associated to the effect of a different material distribution on the substrate due to higher mobility of gold atoms respect to evaporation at RT.

Summarizing the results of this section, we can see a high sensitivity of the resistance trend to small changes in the fabrication conditions. Changing rate deposition or pressure, e.p.t can be varied between 8 and 16 nm. The effect of substrate temperature is more dramatic affecting the shape of thickness dependence of the resistance. Although some questions of this section require more work to answer them satisfactorily, phenomenology can be understood based on mobility of gold atoms on the substrate and how it is affected by fabrication conditions.

4.4 Aging

The film resistance once the deposition process is finished, continues to change. This process is known as aging. As stated in Section 2, if electrical percolation was achieved, resistance decreases with time, and the rate reduces as film thickness moves away from e.p.t. Aging effect was studied through *ex situ* and *in situ* resistance measurements in samples where percolation was reached. “The proximity of percolation” of a sample was characterized through the value of its resistance, that is, to lower resistance “more separation” from percolation zone. To avoid an effect of electrical current (necessary to perform the measurement) on aging, we used low values of order of $\sim\mu\text{A}$.

We performed *ex situ* resistance measurements during a few days in samples that present a different resistance once out of fabrication system. The first value measured is labeled as R_i . Figure 7a shows the quotient $R(t)/R(t = 0) = R/R_i$ as function of time. We can see that the most resistive sample presents the highest resistance decrease, achieving a diminishing of 45% in 100 hours. It is important to note that in all acquisitions, samples were connected and disconnected from measurement equipment, generating random variations between measurements separated by minutes. However, this does not affect the long-term trend. Similar behavior was reported in ultrathin copper films [8], ultrathin silver films [34] and ultrathin gold films [11], but not necessarily correlating the decrease rate with initial resistance value. To study in detail this behavior we measured the resistance change once finished the evaporation process. Figure 7b shows R/R_i as function of time. In this case the measurement was performed *in situ*, and R_i represents the resistance measured when shutter (which interrupts the arrival of material to the sample) was closed. Results show again the correlation between decrease rate and R_i as in *ex situ* measurement. Curve representing 3713Ω sample appears segmented because higher signal variations were detected in some zones. We think that this phenomenon appears due to proximity to percolation zone.

Following the work of Wu *et al* [34], we adjusted our data with a negative exponential of time, however we obtained a better fit with a negative exponential of the square root of time. This result is depicted in Figure 7c. It is worth note that the effect of the sample thermalization process once finished the fabrication is included in this measurement (radiation from tungsten basket no longer affects the sample), and it could affect the time dependence at least in the early stage. However, the difference between adjustments is due to a “slower approach” to saturation in the whole observed time interval (at least one hour). Then, the effect of radiation does not produce the square root time dependence.

To understand this dependence, we must consider the main process that affects the sample morphology and produces the resistance decrease. Whereas in thin films resistance change due to aging can have several causes depend on material that compose the film (for example, in copper, aging produces changes in the grain crystallographic orientation and in mean grain diameter [43], decreasing the resistivity), in the proximity of percolation zone, the main process is the material diffusion. This process generates new conduction channels, destroys other ones, and/or increases the cross section of already existing channels [44]. This phenomenon is so dramatic that a slight change in some condition as temperature can destroy (or generate) the condition of electrical percolation of the sample [11]. Moreover, there are works that report an abrupt resistance change without a modification in some condition of the experiment. For example, Pattabi *et al* [44] measured a resistance drop of one order of magnitude 30 minutes after fabrication of a silver film finished. Also, this resistance decrease generated a change in the aging: during first thirty minutes resistance increased, and after drop, it decreased. That is, film spontaneously reaches percolation.

In this direction, an aging process controls initially by arrival of material from disconnected zones to connected zones through diffusion on the substrate, should present a dependence on negative exponential of the square root of time, more than on negative exponential of time, similar to a diffusion-limited first-order Langmuir model [45].

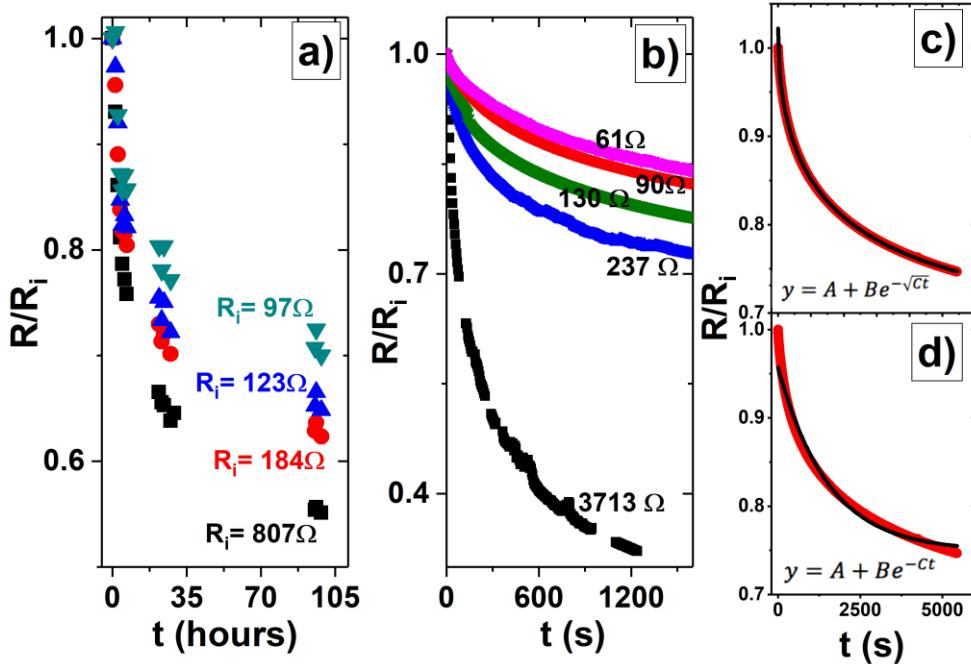


Figure 7: R/R_i as function of time, for a) an *ex situ* measurement and b) an *in situ* measurement of gold film aging process. Measurements were performed at room temperature and samples are labeled with their initial resistances. Representation of the best fit of data by a function: c) $y = A + Be^{-\sqrt{C}t}$ and d) $y = A + Be^{-Ct}$

In order to enhance the effect of material diffusion, we studied how the temperature affects the films aging. Figure 8a shows R/R_i as function of time for two samples kept at their fabrication temperatures: one at 30°C and the other one at 80°C. Although R_i of the last sample is lower than that of the former sample, its resistance decrease is higher, induced by the temperature effect. On the other hand, Figure 8b shows a decrease of this effect, diminishing the temperature to -106°C (film kept at its fabrication temperature). In this case, R/R_i does not present variations during 25 minutes of measurement, that is, the material diffusion was frozen out. To highlight this behavior, in Figure 8b, we represented the resistance decrease of the 3713 Ω sample kept at 23°C: in the same time interval, resistance diminished to 40% of R_i .

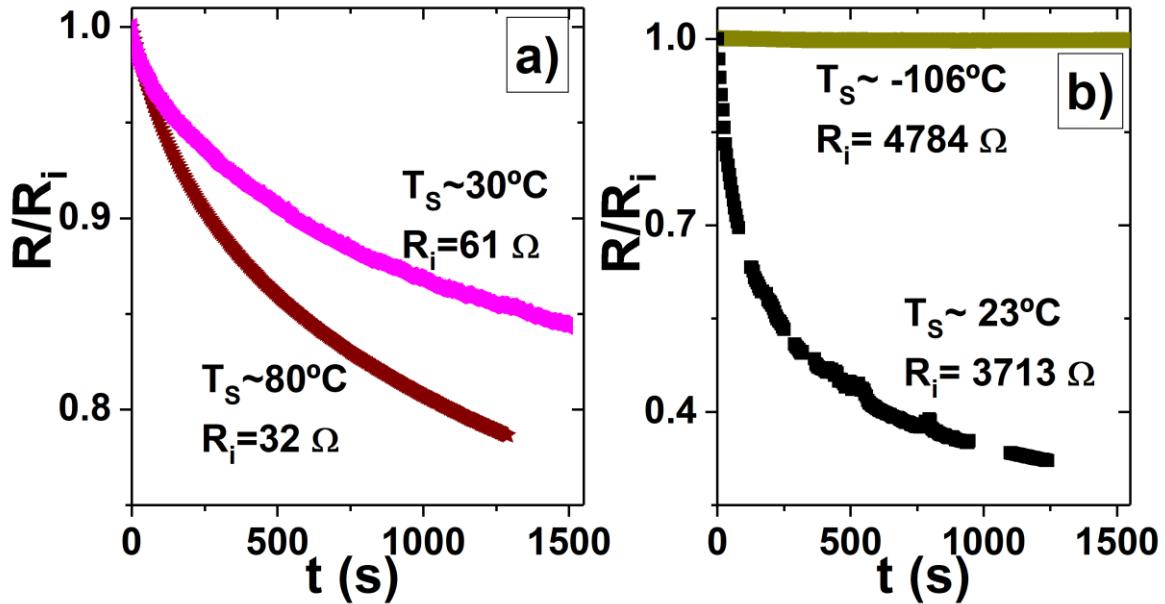


Figure 8: R/R_i as function of time for an *in situ* measurement of gold film aging process at different temperatures. Samples are labeled with their initial resistances and their substrate temperatures.

5. Conclusions

In this work, we study the critical exponent of the electrical resistance during percolation process in Au thin films on mica. It was performed through the quantification of resistance as a function of coverage. Our results indicate a critical exponent of 1.9 before percolation and 1.5 after percolation. Both values are within those predicted for 2D and 3D growth modes. Also, we determined the effect of evaporation parameters on resistance trend during film fabrication. A rise in pressure or deposition rate results in a lowering of thicknesses at which percolation occurs, while raising the substrate temperature increases it. A reduction of the substrate temperature ($\sim -100^\circ\text{C}$) induces a modification of the resistance trend, resembling a 2D growth mode.

Finally, we study the effect of films' aging, which drive important decrease in the resistance of ultrathin films after percolation. There are strong indications that this process is mediated by material diffusion. Samples with higher resistance after deposition present a larger resistance reduction. This process can be enhanced or diminished through an increase or decrease of sample temperature during measurements, respectively. The resistance decay is better described by a negative exponential of the square root of time consistent with a situation in which the film is restructured by material diffusion.

Acknowledgement

This work was partially financed by projects “Fondecyt de Iniciación n°11140787” and “Fondecyt n° 1181905”. P. H. and V. Del C. acknowledge support from “Fondecyt n°1171584”. S.B. acknowledges support from “Beca de doctorado de Conicyt n° 21150492”

References

- [1] Raul C. Munoz, and Claudio Arenas. Size effects and charge transport in metals: Quantum theory of the resistivity of nanometric metallic structures arising from electron scattering by grain boundaries and by rough surfaces. *Applied Physics Review* 4 (2017), 0111102.
- [2] Sarah L. T. Jones, Alfonso Sanchez-Soares, John J. Plombon, Ananth P. Kaushik, Roger E. Nagle, James S. Clarke, and James C. Greer. Electron transport properties of sub-3-nm diameter copper nanowires. *Phys. Rev. B* 92, 115413 (2015).
- [3] Luis Moraga, Claudio Arenas, Ricardo Henriquez, and Basilio Solis. The effect of surface roughness and grain-boundary scattering on the electrical conductivity of thin metallic wires. *Phys. Status Solidi B* 252, 219–229 (2015).
- [4] Weihuang Xue and Wenhua Gu. Conductivity size effect of polycrystalline metal nanowires. *AIP Advances* 6, 115001 (2016).
- [5] www.itrs2.net
- [6] Thorwald Andersson. The electrical properties of ultrathin gold films during and after their growth on glass. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976), 973.
- [7] G.B. Smith, A. I. Maaroof, and M. B. Cortie. Percolation in nanoporous gold and the principle of the universality for two-dimensional to hyperdimensional networks. *Phys. Rev. B*, 165418 (2008).
- [8] E.V. Barnat, D. Nagakura, P.-I. Wang, and T. -M. Lu. Real time resistivity measurements during sputter deposition of ultrathin copper films. *J. Appl. Phys.* 91 (2002), 1667-1672.
- [9] Ricardo Henriquez, Valeria Del Campo, Claudio Gonzalez-Fuentes, Jonathan Correa-Puerta, Luis Moraga, Marcos Flores, Rodrigo Segura, Sebastián Donoso, Francisca Marín, Sergio Bravo, and Patricio Häberle. The effect of electron-surface scattering and thiol adsorption on the electrical resistivity of gold ultrathin films. *Applied Surface Science* 407 (2017) 322–327.
- [10] I.M. Rycroft, B.L. Evans. *The in situ characterization of metal film resistance during deposition*. Thin Solid Films 290-291 (1996), 283-288.
- [11] T. Andersson. Resistance variation and field effects in thin gold films after growth in an electric field. *J. Appl. Phys.* 47 (1976), 1752.
- [12] Stauffer D., Aharoni A. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis; 1992.
- [13] S. Bahamonde, S. Donoso, R. Henríquez, and M. Flores. Morphological and electrical study of gold ultrathin films on mica. *Thin Solid Films* 548 (2013), 646–649.
- [14] Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press. Second Edition, 2002.
- [15] E. V. Barnat, D. Nagakura, and T.-M. Lu. Real time technique to measure the electrical resistivity of ultrathin films during growth in plasma environments. *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003), 3385
- [16] L. Cheriet, H.H. Helbig, and S. Arajs. Metal-insulator in thin nickel films. *Physical review B* 39 (1989), 9828.
- [17] A. I. Maaroof and B. L. Evans. Onset of electrical conduction in Pt and Ni films. *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 1047.
- [18] T. W. H. Oates, L. Ryves, and M. M. M. Bilek. Dynamic spectroscopic ellipsometry determination of nanostructural changes in plasmonic silver films. *Optics Express* 15 (2007), 15987.

- [19] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.^{[L][SEP]}
- [20] F. Ruffino, V. Torrisi, G. Marletta, and M.G. Grimaldi. Kinetic growth mechanisms of sputter-deposited Au films on mica: from nanoclusters to nanostructured microclusters. *Appl. Phys. A* 100 (2010) 7.^{[L][SEP]}
- [21] Shi Xu, B. L. Evans, David I. Flynn and Cao En. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing. *Thin Solid films*, 238 (1994) 54-61.
- [22] Xuefeng Wang, Kuo-ping Chen, Ming Zhao, and David D. Nolte. Refractive index and dielectric constant evolution of ultra-thin gold from clusters to films *Optics Express* 18 (2010), 24859.
- [23] Shi Xu, B. L. Evans. Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films. *Journal of Materials Science* 27 (1992), 3108-3117.
- [24] M. Tomellini.^{[L][SEP]}Coverage-time dependence during island growth at a solid surface with application to diamond deposition from the gas phase. *J. Appl. Phys.* 72 (1992), 1589.
- [25] F. Ruffino and M.G. Grimaldi. Atomic force microscopy study of the growth mechanisms of the nanostructured sputtered Au film on Si(111): Evolution with film thickness and annealing time. *J. Appl. Phys.* 107 (2010), 104321.
- [26] R. F. Voss, R. B. Laibowitz, and E. I. Allessandrini.^{[L][SEP]} Fractal (Scaling) Clusters in Thin Gold Films near the Percolation Threshold. *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), 1441.
- [27] Stefan Wagner and Astrid Pundt. Conduction mechanism during growth of Pd thin films: Experiment and model. *Phys. Rev. B* 78, 155131 (2008).
- [28] K.H. Youm and Sung-Ik Lee. A.C. conductivity and dielectric constant in a two - dimensional Swiss cheese percolation system. *Solid State Communication* 79 (1991), 1069-1072.
- [29] Y. Yagil and G. Deutscher. Third-harmonic generation in semicontinuous metal films. *Phys. Rev. B* 46 (1992), 16115.
- [30] M. Octavio, G. Gutierrez, and J. Aponte. Conductivity and noise critical exponents in thin films near the metal-insulator percolation transition. *Phys. Rev. B* 36, 2461 (1987).
- [31] Qu-Quan Wang, Jun-Bo Hun, Sha Ding, Gui-Guang Xiong, De-Chen Tian. Percolation characters of sputtered and vaporized semi-continuous silver island films. *Applied Surface Science* 243 (2005) 329-334
- [32] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation carbon nanotubes polimer composites. *Composites Science and technology* 69 (2009) 1486-1498
- [33] N. Nakamura, N. Yoshimura, H. Ogi, and M. Hirao.^{[L][SEP]} Formation of continuous metallic film on quartz studied by noncontact resonant ultrasound spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 118, 085302 (2015).^{[L][SEP]}
- [34] J. Wu, Z. Wang, K. Wu, J. Zhang, C. Li, D. Yin. Observation of post-deposition resistance relaxation during growth of semicontinuous metal films. *Thin Solid Films* 295 (1997), 315-319.
- [35] Eungsun Byon, Thomas W. H. Oates, and André Anders. Coalescence of nanometer silver islands on oxides grown by filtered cathodic arc deposition. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), 1634.
- [36] V. Sabayev, N. Croitoru, A. Inberg, and Y. Shacham-Diamand. The evolution and

- analysis of electrical percolation threshold in nanometer scale thin films deposited by electroless plating. *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011), 214–219.
- [37] S. K. So, H. H. Fong, C. F. Yeung, and N. H. Cheung. Transmittance and resistivity of semicontinuous copper films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), 1099.
- [38] H. Fredriksson, B. Persson, and L. Yström. [SEP]Investigations of the Structural and Electrical Properties of discontinuous Gold Films Condensed on SiO and Glass Substrates. *Physica Scripta.* 3 (1971) 169-174.
- [39] Seok-Kyun Song, Seok-Keun Koh, Deuk Yeon Lee, and Hong-Koo Baik. Initial Growth Characteristics of Gold Thin Films by a Nozzle Beam and Ion-Assisted Deposition *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004), L15.
- [40] S. Blacher, F. Brouers, P. Gadenne, and J. Lafait. Morphological analysis of discontinuous thin film cm various substrates. *Journal of Applied Physics* 74, 207 (1993).
- [41] I G Higginbotham, R H Williams and A J McEvoy [SEP]Metal/non-metal interfaces: Adhesion of gold on mica. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8 (1975), 1033.
- [42] Hugo K. Christenson and Neil H. Thomson. The nature of the air-cleaved mica surface *Surface Science Reports* 71 (2016) 367–390.
- [43] N. Alshwawreh, M. Militzer, D. Bizzotto, and J. C. Kuo. Resistivity-microstructure correlation of self-annealed electrodeposited copper thin films. *Microelectronic Engineering* 95 (2012), 26-33.
- [44] M. Pattabi, N. Suresh, S. M. Chaudhari, A. Banerjee, D. M. Phase, A. Gupta, K. Mohan Rao. Aging studies on discontinuous silver films in ultrahigh vacuum. *Thin Solid Films* 322, (1998) 340-343.
- [45] Kevin A. Peterlinz and R. Georgiadis. In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* 12 (1996), 4731-4740.