

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**Формирование и свойства металлических атомных контактов**

А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий

*Рассматривается одна из актуальных и многообещающих областей современной физики — изучение физических свойств металлических наноконтактов, состоящих из нескольких атомов. Привлекательность атомных контактов обусловлена не только перспективностью их практического применения, но и возможностью проверки с их помощью различных теоретических подходов посредством сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными. Особое внимание уделено теоретическим подходам к изучению процессов формирования и исследованиям свойств металлических атомных контактов.*

**Ключевые слова:** металлические нанопроволоки, металлические наноконтакты, квантовая проводимость, наномагнетизм, спинтроника

PACS numbers: 73.63.Rt, 75.75.-c, 81.07.Lk

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201510a.1009

**Содержание**

1. Введение (1009).
2. Формирование атомных контактов (1010).
  - 2.1. Экспериментальные методы создания атомных контактов.
  - 2.2. Моделирование процесса формирования атомных контактов методом молекулярной динамики.
  - 2.3. Моделирование формирования атомных контактов кинетическим методом Монте-Карло.
3. Механические свойства наноконтактов (1015).
  - 3.1. Геометрия и длина связей наноконтактов.
  - 3.2. Механические напряжения в атомных контактах.
  - 3.3. Модуль Юнга наноконтактов и сила разрыва атомных контактов.
4. Квантовые эффекты в одномерныхnanoструктурах (1017).
  - 4.1. Плотность электронных состояний в одномерном кристалле.
  - 4.2. Плотность электронных состояний в атомных контактах.
  - 4.3. Спиновый фильтр.
5. Квантовый транспорт в наноконтактах (1020).
  - 5.1. Связь электрической проводимости с функцией пропускания.
  - 5.2. Изменение проводимости наноконтактов при их растяжении.
  - 5.3. Характерные зависимости проводимости металлических атомных контактов от времени.
  - 5.4. Проводимость атомных контактов.
6. Магнетизм в одномерных nanoструктурах (1025).
  - 6.1. Магнитные свойства атомных контактов 3d-металлов.
  - 6.2. Магнитные свойства атомных контактов 4d- и 5d-металлов.
7. Заключение (1028).

**Список литературы (1028).**

А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы, 119991 Москва, Российская Федерация  
E-mail: klavsyuk@physics.msu.ru, sam@physics.msu.ru

Статья поступила 23 июня 2015 г.,  
после доработки 15 июля 2015 г.

**1. Введение**

В последнее время одномерные металлические структуры исследуются весьма интенсивно. Это связано с тем, что такие наноструктуры являются перспективным материалом с точки зрения производителей электронных компонентов, надеющихся использовать их для дальнейшей миниатюризации своей продукции. Считается, что одномерные атомные наноструктуры на поверхности металлов могут обеспечить очередной технологический прорыв как в электронике, так и в других отраслях [1–3]. Поэтому сегодня одной из наиболее актуальных задач является создание металлических одномерных атомных структур с контролируемыми свойствами.

Под одномерными атомными структурами на поверхности металлов подразумеваются атомные контакты (атом или цепочка из нескольких атомов, соединяющая два макроскопических электрода) и наноцепочки (линейные цепочки атомов на поверхности металлов).

В настоящем обзоре мы ограничимся описанием свойств металлических атомных контактов. Почему именно металлических? Мы надеемся, что наш обзор как раз и даст ответ на этот вопрос. Но если коротко, то металлические контакты особенно привлекательны по меньшей мере в двух аспектах. Во-первых, наноконтакты находятся в свободном пространстве, соединяя два электрода. В случае длинных атомных контактов влияние поверхности на их свойства незначительно, как и в случае кластеров на поверхности, что делает их привлекательными с точки зрения возможности сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими. Во-вторых, подобные наноконтакты связывают два металлических электрода, что позволяет проводить непосредственное измерение электрических свойств наноконтактов.

Впервые о создании атомных контактов было сообщено в экспериментальной работе [4], где были получены

золотые атомные контакты с проводимостью, равной квантовой единице  $G_0 = 2e^2/h$ , которые существовали в течение нескольких минут при низкой температуре. Квантовое поведение проводимости было показано и в более ранних работах [5–9], однако в работе [4] не только было достигнуто минимальное значение проводимости  $(12,9 \text{ кОм})^{-1}$  для наноконтактов, но и впервые была предложена экспериментальная методика определения их атомной структуры. Установленная возможность формирования атомных контактов длиной более чем в один атом открыла большие перспективы как для фундаментальной, так и для прикладной физики. До этого структуру атомных контактов определяли сопоставлением экспериментальной гистограммы проводимости с результатами теоретических расчётов.

В настоящее время для исследования свойств атомных контактов используются: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [7, 10, 11], техника механически управляемого разрыва [12–15], просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с большим разрешением [4, 16–19] и атомная силовая микроскопия (АСМ) [11, 20]. Иногда используются и комбинации вышеперечисленных экспериментальных методов для одновременного исследования, например, структуры и проводимости [4] или механических свойств [21]. Однако в большинстве случаев в силу технических причин разные виды микроскопов используются по отдельности.

Что касается теоретических подходов к исследованию свойств атомных контактов, то они в основном опираются либо на первоосновные расчёты, либо на метод молекулярной динамики (МД) [22–28]. Лишь в последнее время появились работы, в которых используется кинетический метод Монте-Карло (КММК) для исследования процесса образования атомных контактов [29, 30].

Напомним читателям, далёким от этой области исследований, что в атомных контактах были обнаружены такие уникальные физические свойства, как баллистическая квантовая проводимость, баллистическое магнетосопротивление, гигантская магнитная анизотропия. Кроме того, атомные контакты, как и другие низкоразмерные структуры, обладают высокой прочностью. В настоящем обзоре описываются наиболее характерные свойства одномерных квантовых структур — механические, электронные и магнитные — и обсуждаются особенности формирования этих структур. На основе сравнения экспериментальных и теоретических результатов мы попытаемся проанализировать и оценить преимущества и недостатки различных теоретических подходов к исследованию свойств наноконтактов.

## 2. Формирование атомных контактов

### 2.1. Экспериментальные методы создания атомных контактов

Сегодня наиболее распространёнными методами формирования атомных контактов являются СТМ, АСМ, ПЭМ и техника механически управляемого разрыва. Остановимся подробнее на этих методах формирования контактов.

СТМ и АСМ в настоящее время являются мощными универсальными инструментами как изучения свойств наноструктур, так и их создания. В сканирующих мик-

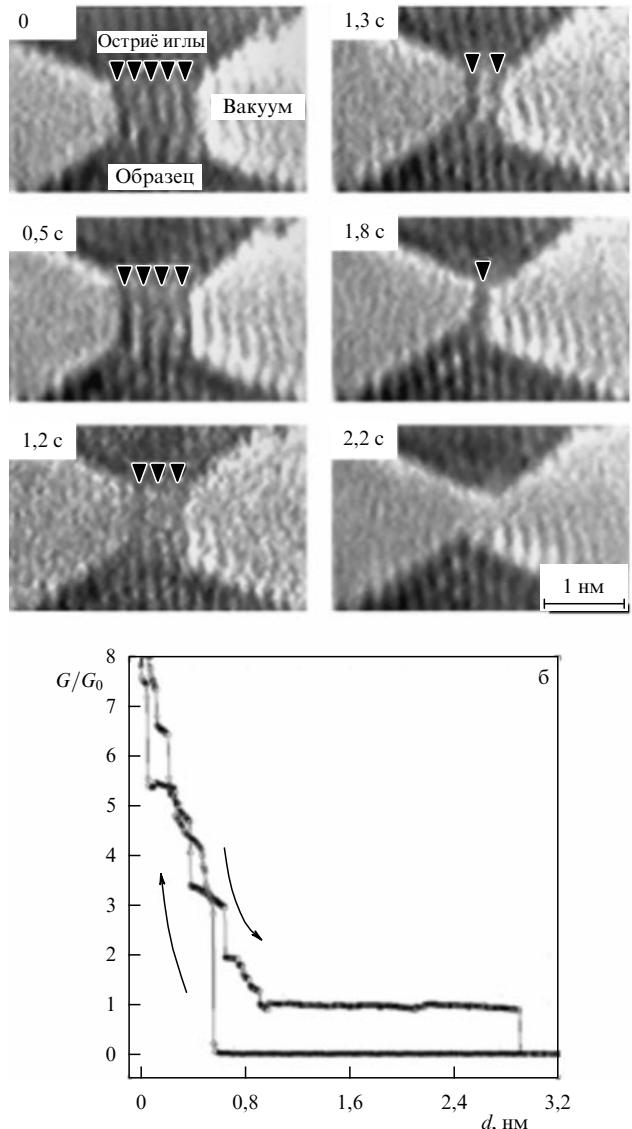
скопах используется специальным образом приготовленные иглы. Характерное расстояние между иглой и исследуемой поверхностью порядка 0,1–10 нм. В нормальном сканирующем режиме игла микроскопа исследует поверхность без образования атомного контакта, причём сканирование может осуществляться в двух режимах: постоянного туннельного тока и постоянного среднего расстояния. Однако расстояние между игрой микроскопа и образцом настолько мало, что иногда при сканировании поверхности случайно может образоваться атомный контакт. Данная особенность сканирующих микроскопов указывает на возможность их использования не только для исследования структуры на атомном уровне, но и для формирования новых структур.

В частности, с помощью СТМ были созданы линейные атомные контакты [4, 31]. Для этого миниатюрную иглу сканирующего микроскопа погружали в кластер из золота и затем медленно передвигали. Этот процесс контролировался с помощью электронного микроскопа. В результате движения иглы сканирующего микроскопа ширина наноконтакта постепенно уменьшалась (рис. 1а). И перед его разрывом формировалась цепочка атомов, соединяющая два электрода (рис. 1а). При этом процесс формирования линейной атомной цепочки занимает несколько секунд, а её длина иногда достигает 10 атомов [31]. С помощью сканирующих микроскопов можно формировать атомные контакты как при низких, так и при комнатных температурах.

Отметим, что при растягивании металлических наноконтактов проводимость уменьшается дискретно на величину  $2e^2/h$ , что видно из графика проводимости для золотого наноконтакта (рис. 1б). Длина плато с проводимостью, равной  $2e^2/h$  при низких температурах (рис. 1б), составляет приблизительно 2 нм. Эти две характерные особенности свидетельствуют о том что, во-первых, формируется линейный атомный контакт, а во-вторых, атомный контакт при низкой температуре является довольно стабильным и его можно ещё больше растянуть.

Другим методом формирования металлических атомных контактов является так называемый механически управляемый разрыв. Суть этого метода заключается в том, что в тонкой проволоке (диаметром порядка 0,1 мм) исследуемого металла, закреплённой на поверхности, делается надрез. С помощью пьезоэлемента проволоку сгибают вплоть до её разрыва. Подобные эксперименты проводят при низких температурах в условиях вакуума, что позволяет не только увеличить время жизни наноконтакта, но и гарантирует отсутствие различных примесей. Данная методика позволяет формировать атомные контакты и исследовать их свойства, например измерять проводимость [12–15]. Единственным недостатком метода является отсутствие возможности получения изображений атомной структуры.

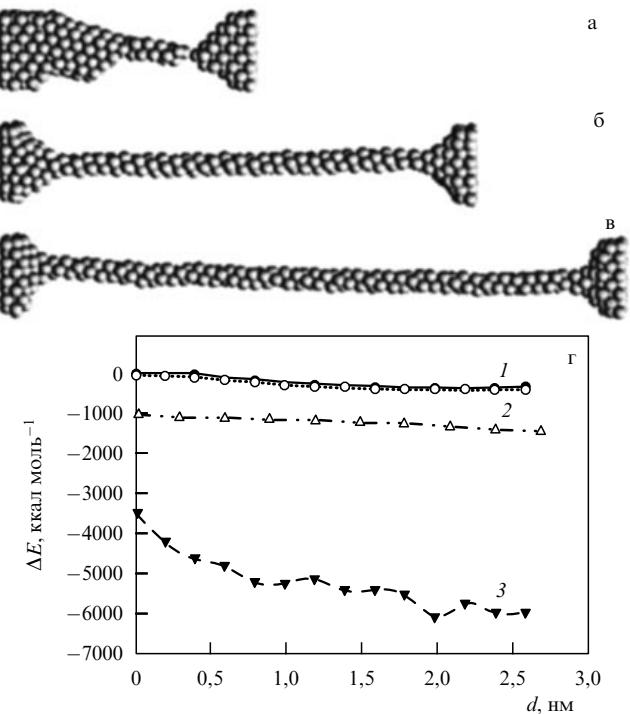
Сегодня единственным возможным способом создания наноконтактов для технического применения является метод ПЭМ. В этом методе с помощью электронного пучка в тонкой металлической пленке выжигают два отверстия, создавая тем самым тонкий перешеек шириной 1–2 нм, который затем без приложения внешнего воздействия разрывается вследствие самоорганизации атомов [16]. Производится видеозапись процесса формирования, которая затем анализируется. При создании контакта методом ПЭМ его удлинения не происходит.



**Рис. 1.** Формирование и проводимость золотых наноконтактов. (а) Структура золотого наноконтакта при растягивании для разных временных интервалов 0–2,2 с. Наноконтакт сформирован между иглой СТМ (сверху) и поверхностью из золота (снизу) [4]. (б) Относительная проводимость  $G/G_0$  как функция смещения  $d$  двух электродов в процессе формирования атомного контакта при температуре 4,2 К [12].

В данном случае утончение контакта связано исключительно с диффузией атомов в самом контакте [29, 30, 32]. Практически для всех 3d-, 4d- и 5d-металлов наблюдается формирование атомных контактов при комнатной температуре с помощью метода ПЭМ. Так, этим методом были сформированы наноконтакты из таких металлов, как Co [33], Cu [34, 35], Rh [36], Pd [33], Ag [37], Pt [32, 33] и Au [38, 39], а затем исследованы их свойства.

**2.2. Моделирование процесса формирования атомных контактов методом молекулярной динамики**  
С развитием вычислительной техники моделирование стало одним из важных инструментов исследований в современной физике. На некоторые вопросы ответ может дать только моделирование, и это является одним из его главных преимуществ над экспериментом. Так, в частности, в работах [22, 23] при моделировании формирования



**Рис. 2.** Структура наноконтакта Au(001) в процессе растягивания при использовании: (а) потенциала Клери – Розато, (б) потенциала модели клея, (в) потенциала метода погружённого атома. (г) Изменение энергии в процессе растягивания наноконтакта относительно результатов первопрincipиальных расчётов для трёх потенциалов: Клери – Розато (кривая 1), метода погружённого атома (кривая 2), модели клея (кривая 3) [24].

атомных контактов показано, что удлинение наноконтакта связано с разрывом связей у атомов, расположенных внутри его. Формирование самих контактов происходит за счёт поверхностных атомов.

Одним из наиболее простых и часто используемых методов моделирования формирования наноконтактов является метод молекулярной динамики. Для моделирования динамического растяжения наноконтакта обычно используют следующий протокол: атомные контакты, состоящие из нескольких атомов, располагают между двумя электродами, у которых несколько слоёв являются неподвижными, т.е. контакт размещается между двумя массивными кристаллами. Все атомы изначально располагаются в узлах кристаллической решётки. В случае, когда кристаллическая решётка металла является гранецентрированной кубической (ГЦК), выбирают близкое к кругу поперечное сечение наноконтакта, которое для таких контактов энергетически выгодно. Наноконтакт растягивают посредством изменения с выбранным шагом расстояния между двумя электродами. Шаг и время определяются выбранной скоростью растяжения наноконтакта. Если растяжение наноконтакта проводится при определённой температуре, то необходимо, кроме того, использовать определённый вид термостата, который выбирается в соответствии с требуемым значением температуры.

Применение метода молекулярной динамики требует аккуратного выбора потенциалов [24], описывающих взаимодействие между атомами. На рисунке 2а – в представлены структуры золотого наноконтакта при комнатной температуре, полученные соответственно с по-

мощью трёх разных полуэмпирических потенциалов: потенциала Клери–Розато [40], потенциала модели клея [41], потенциала метода погруженного атома [42]. Как видно из рис. 2, в зависимости от выбранных потенциалов в процессе растяжения наноконтакта получаются его разные структуры. Критерием правильности выбора потенциалов для изучения свойств металлических наноконтактов является соответствие энергий конфигураций наноконтактов результатам расчёта энергий в рамках теории функционала электронной плотности.

Влияние выбора потенциалов взаимодействия на структуру золотого наноконтакта иллюстрирует рис. 2г, на котором представлено сравнение энергий с использованием потенциалов Клери–Розато (кривая 1), потенциалов модели клея (кривая 2) и потенциалов метода погруженного атома (кривая 3). В качестве нуля взяты значения энергии, рассчитанные в рамках теории функционала электронной плотности методом псевдопотенциалов [24]. Приведённые результаты показывают, что наилучшими потенциалами для моделирования формирования золотых наноконтактов являются потенциалы Клери–Розато, однако потенциал метода погруженного атома тоже даёт неплохой результат, в отличие от потенциала модели клея [24]. Кроме того, при моделировании формирования наноконтакта надо учитывать тот факт, что в эксперименте скорость его растяжения составляет  $10^{-8}$  м с<sup>-1</sup>, что намного меньше, чем в методе МД ( $10^{-2}$  м с<sup>-1</sup>). Пренебрежение этим фактом приводит к тому, что при моделировании не учитываются происходящие в системе процессы диффузии. При низких температурах диффузия атомов в металлических наноконтактах практически отсутствует, и тогда результаты, полученные методом МД, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для получения цепочки атомов существенным является направление растяжения наноконтакта. Эксперименты показали, что предпочтительным для формирования атомных контактов с помощью механически управляемого разрыва при низких температурах является направление [110] [4, 37]. Преимущество направления растяжения вдоль [110] по сравнению с направлением растяжения вдоль [100] или [111] связано с тем, что в случае [110] атомы наноконтакта являются менее плотно упакованными и растягиваются на большие расстояния, так как контакт обладает меньшим числом связей, которые надо разорвать при его растяжении [43]. Кроме того, для многих 3d-, 4d- и 5d-металлов значения поверхностной энергии для направления (110) больше, чем для (100) и (111) [44], и, следовательно, в случае растяжения в направлении [110] наноконтакту труднее сохранить свою структуру, чем наноконтактам, растягиваемым в направлениях [100] и [111].

Растяжение наноконтактов сопровождается их структурными изменениями [25–27]. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость силы упругости от расстояния между электродами для золотого контакта диаметром 6 Å, состоящего из нескольких сотен атомов [26]. Перед растяжением контакт имел ГЦК-структуру. Зависимость силы упругости, возникающей в наноконтакте, от расстояния между электродами носит осциллирующий характер (см. рис. 3). На начальном этапе растяжения сила упругости линейно возрастает, а затем резко уменьшается, как и в случае атомного контакта [27], однако разрыва при этом не происходит. При

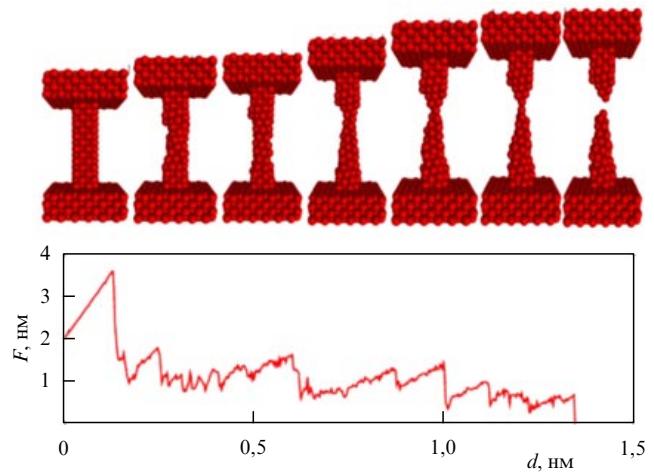


Рис. 3. Зависимость структуры и силы упругости  $F$ , возникающей в широком золотом контакте при растягивании вдоль направления [100], от расстояния между электродами [26].

дальнейшем растяжении сила упругости снова возрастает и затем резко убывает. Подобное осциллирующее поведение силы упругости в зависимости от длины растяжения  $d$  наблюдается вплоть до значения  $d$ , соответствующего разрыву, и оно связано со структурными изменениями в растягиваемом контакте. Линейное увеличение силы упругости в зависимости от  $d$  соответствует эластичной (упругой) фазе растяжения, и контакт в этом случае имеет ГЦК-структуру. При дальнейшем растяжении контакта наступает неэластичная (неупругая) фаза, связанная с образованием неупорядоченной структуры контакта, при этом сила упругости резко уменьшается.

Таким образом, процесс растяжения контакта состоит из формирования последовательности упругих и неупругих фаз. Следует отметить, что контакты при растяжении вдоль разных направлений, [100], [110] и [111], ведут себя по-разному [27, 28, 39, 45, 46]. Результаты расчётов для разных металлов: палладия [27], меди [28], золота [39, 45] — показали, что направление [110] является наиболее "текучим", так как количество скачков значения силы (смена фаз) для направления [110] больше, чем для направлений [100] и [111], и, следовательно, неупругая фаза в данном случае является доминирующей.

Вероятность формирования атомных контактов перед разрывом существенно зависит не только от химического состава, но и от направления, вдоль которого растягивают наноконтакт. Рассмотрим сначала формирование атомных контактов при низких температурах, когда диффузия атомов в наноконтактах практически отсутствует. В этом случае необходимо учитывать изменение свойств контактов при растяжении, связанное с уменьшением их диаметра. Покажем это на примере наноконтакта палладия [47].

На рисунке 4 приведена зависимость потенциальной энергии, приходящейся на один атом, от величины, обратной радиусу наноконтакта. Все три прямые должны пересекаться в одной точке, которая соответствует энергии связи в идеальном кристалле, а углы их наклона зависят от поверхностной энергии граней, образующих наноконтакт палладия [48]. Из рисунка 4 видно, что в

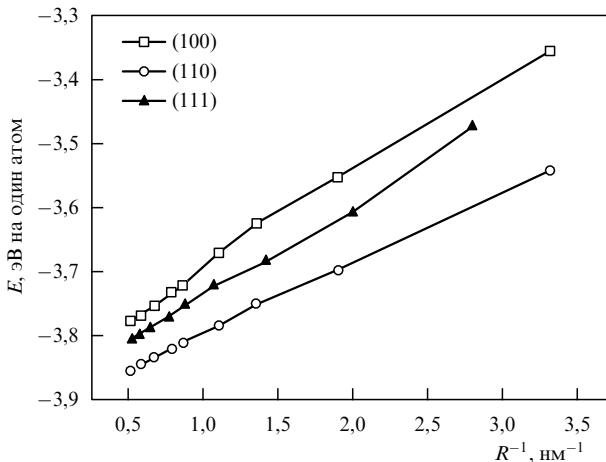


Рис. 4. Средняя потенциальная энергия, приходящаяся на один атом, как функция обратного радиуса наноконтакта палладия для ориентаций поверхностей электродов (100), (110) и (111) [47].

случае, когда наноконтакт расположен между поверхностями электродов с ориентацией (110), значение средней потенциальной энергии, приходящейся на один атом, является наименьшим для всех поперечных размеров наноконтакта. Поэтому при растяжении наноконтакта, расположенного между поверхностями электродов с ориентацией, отличной от (110), при некотором конечном радиусе контакта может произойти спонтанная перестройка его структуры, что с большой вероятностью приведёт к его разрыву. С одной стороны, наноконтакты палладия, расположенные между поверхностями электродов с ориентацией (110), являются наиболее стабильными при растяжении, а с другой стороны, существует большая вероятность разрыва без образования атомных контактов. Для других ориентаций поверхности электродов энергия выше, а барьер для образования атомных контактов меньше. Отсюда следует, что температура должна быть такой, чтобы система смогла преодолеть этот барьер, а наноконтакт при этом не разорвался.

Немаловажной является информация о том, в каких металлах хорошо формируются атомные контакты, а в каких нет. Для того чтобы охарактеризовать это, используются различные параметры. В работе [49] в качестве такого оценочного параметра, значения которого служат критерием формирования атомных контактов, было предложено отношение силы разрыва бесконечной цепочки к силе разрыва связи в кристалле. Позднее в работе [47] в качестве оценочного параметра было предложено использовать отношение энергии связи атомов в одномерной цепочке к энергии связи атомов в кристалле. И тот и другой критерий показывают, насколько связь в одномерных структурах сильнее, чем в идеальном кристалле. Таким образом, чем больше величина оценочного параметра, тем больше вероятность формирования линейных атомных контактов. Правомерность применения этих параметров полностью подтверждается как экспериментально [50], так и с помощью компьютерного моделирования [47]. Единственное различие заключается в том, что первый параметр не объясняет высокой вероятности формирования палладиевых атомных контактов. К вышесказанному можно добавить, что второй параметр наиболее прост для вычислений, поскольку для

Таблица 1. Значения силы разрыва (в нН) для металлических атомных контактов при ориентациях поверхностей электродов (100), (110), (111) для бесконечной цепочки и идеального кристалла

Металл	(100)	(110)	(111)	Цепочка	Кристалл
Cu [35, 47]	1,1	1,2	1,3	1,4	0,5
Rh [47]	1,6	1,6	1,5	1,9	1,1
Pd [47]	1,7	1,6	1,9	1,2	0,6
Ag [47, 51]	1,0	1,1	1,2	1,3	0,5
Pt [47]	2,6	2,5	2,9	2,6	0,9
Au [24, 25, 39, 45]	1,5	2,2	1,6	2,1	0,7

наноконтактов вычисление энергии связи менее трудоёмко, чем расчёт силы разрыва наноконтакта. Согласно указанным выше критериям, для формирования линейных атомных контактов при низких температурах при разрыве лучше всего подходят золото и такие 5d-металлы, как иридий и платина, и менее подходящими являются серебро и медь [47, 49, 50].

Как отмечалось выше, при низких температурах диффузионные процессы можно не учитывать, однако с повышением температуры физика формирования атомных структур становится совершенно другой (что будет обсуждено далее). Отметим, что при комнатной температуре возможно формирование атомных контактов для многих металлов, в том числе для 3d- и 4d-металлов [33–35]. Поэтому здесь мы лишь обсудим формирование атомных контактов непосредственно перед разрывом.

Одним из параметров, определяющих вероятность формирования атомных контактов, является сила разрыва. Результаты расчётов показывают, что силы разрыва линейных атомных контактов различаются для разных металлов и зависят от ориентации поверхностей электродов (табл. 1) [24, 25, 35, 39, 45, 47, 51]. Например, линейный контакт из атомов меди оказывается наиболее прочным, когда он расположен между поверхностями электродов с ориентацией (111), и наименее прочным, когда поверхности электродов имеют ориентацию (100). В случае линейных контактов из атомов золота наименее прочным является контакт между поверхностями электродов с ориентацией (110).

Данные результаты подтверждаются проведёнными при комнатной температуре экспериментами, в которых установлено, что вероятность формирования медных [35] и золотых [39] линейных атомных контактов зависит от ориентации поверхностей электродов. Для металлов предпочтительной является та ориентация поверхностей электродов, при которой сила разрыва линейного атомного контакта максимальна. Этот факт можно объяснить следующим образом. При комнатной температуре вследствие диффузии атомов быстро формируется одиночный контакт, причём можно считать, что металл вблизи контакта имеет такую же кристаллическую структуру, как и электроды. Тогда при дальнейшем растяжении у наноконтакта с наибольшим значением силы разрыва имеется наибольшая вероятность сформировать линейный атомный контакт, что хорошо соглашается с экспериментальными данными [35, 39].

Увеличить вероятность формирования атомных контактов можно с помощью введения различных примесей, например молекул кислорода [52] или водорода [53], которые изменяют электронные свойства наноконтактов [54] и, как следствие, изменяют их атомную струк-

туру и другие физические свойства. Присутствие примесей может привести как к разрушению, так и к стабилизации наноконтакта, т.е. к увеличению его прочности [52–54].

### 2.3. Моделирование формирования атомных контактов кинетическим методом Монте-Карло

Сегодня теоретические подходы к исследованию формирования атомных контактов в основном ограничены двумя методами: МД с использованием полумпирических потенциалов [27, 38, 47] и расчётами в рамках теории функционала электронной плотности [45, 55]. Причём в обоих случаях моделируются уменьшение поперечного сечения и разрыв наноконтакта в результате его удлинения. Однако при создании контакта методом ПЭМ его удлинения не происходит. В данном случае уменьшение поперечного сечения наноконтакта связано исключительно с диффузией атомов в самом контакте. Кроме того, процесс формирования наноконтакта длится, как правило, около одной минуты [16]. Для моделирования столь длительного процесса необходимо выполнить порядка  $10^{16}$  шагов МД-метода, что принципиально невозможно при современном уровне развития вычислительной техники. Пока метод МД позволяет моделировать эволюцию наноконтактов длительностью не более чем 20 фс [56].

Кроме того, экспериментально установлено, что проводимость наноконтактов существенно зависит от того, каким способом они получены: путём растяжения или вследствие их самоорганизации [57]. От способа формирования атомного контакта зависит и время его существования. В том же эксперименте при растяжении наноконтакта при комнатной температуре время его существования составило 0,01 с, тогда как при самоорганизации — 15 с. Вышеперечисленные факты говорят о том, что формирование атомных контактов осуществляется по-разному, в зависимости от способа их получения. Таким образом, подход к моделированию формирования атомных контактов должен быть комплексным.

С целью решения перечисленных выше проблем была предложена эффективная методика моделирования формирования металлических наноконтактов, основанная на использовании кинетического метода Монте-Карло (КММК) [29, 30]. При этом для нахождения энергетических барьеров для основных диффузионных событий был использован метод МД. Такой комплексный подход к исследованию поверхностной диффузии атомов и самоорганизации различныхnanoструктур получил в последнее время широкое применение и хорошо зарекомендовал себя как для гомогенных, так и для гетерогенных систем [58–60].

Процесс формирования наноконтакта методом ПЭМ можно условно разделить на четыре этапа [29, 30]. Рассмотрим эти этапы подробнее на примере золотого наноконтакта.

Тонкий перешеек между двумя отверстиями в плёнке золота сразу после их выжигания представляет собой ГЦК-кристалл с гранями (100), (110) и (111), который в общем случае может иметь все возможные рёбра между этими гранями. Однако не все положения атомов в таком кристалле эквивалентны. Наименьшей энергией связи обладают атомы, располагающиеся на рёбрах между гранями (110) и (110) — 3,53 эВ, (100) и (110) — 3,54 эВ, а

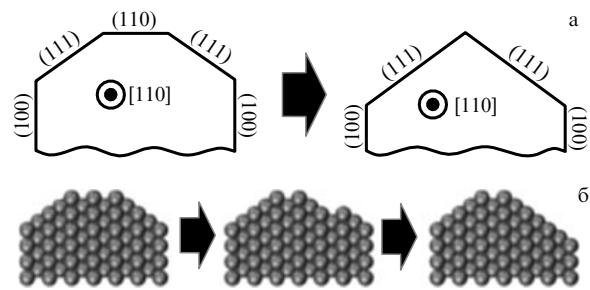


Рис. 5. Схематическое (а) и детальное (б) изображение части золотого наноконтакта в процессе эволюции. Показана часть сечения контакта, перпендикулярно направлению [110] [30].

также между гранями (100) и (100) — 3,65 эВ. Поэтому на первом этапе формирования наноконтакта происходят низкобарьерные события, отвечающие за переход атомов с этих рёбер на грани кристалла. В результате к концу первого этапа формирования поверхность контакта представляет собой совокупность граней (100), (110) и (111), расположенных теперь таким образом, что указанные выше нестабильные рёбра отсутствуют. Часть поверхности такого контакта схематически изображена в левой части рис. 5а.

На втором этапе формирования наноконтакта происходит уменьшение площади граней (110), поскольку они являются наименее энергетически выгодными. Этот процесс (рис. 5а) связан с тем, что атомы золота имеют высокую подвижность в направлении, параллельном ребру между гранями, поскольку энергетический барьер для прыжка атома составляет 0,32 эВ, что значительно меньше остальных энергетических барьеров. Кроме того, находящимся в ребре атомам энергетически выгоднее переходить на поверхность (110), чем на поверхность (111). Для перехода с ребра на поверхность (110) атому золота необходимо преодолеть энергетический барьер величиной 0,70 эВ, если поверхность (110) чистая, или 0,65 эВ, если на поверхности (110) есть атом. После этого атомы, двигаясь вдоль ребра, уходят из области наноконтакта. В случае, когда в ребре уже отсутствует один или несколько атомов, соседним атомам становится существенно проще перейти на поверхность (110). Таким образом, за время порядка  $5 \times 10^{-4}$  с все атомы рассматриваемого ребра уйдут из области наноконтакта, опустившись тем самым другое такое же ребро между поверхностями (111) и (110). Описанный процесс будет повторяться до тех пор, пока все атомы, составляющие верхний слой поверхности (111), не уйдут из области контакта, как показано на рис. 5б. При этом площадь граней (110) и (100) уменьшается, а площадь плотноупакованной поверхности (111) увеличивается.

Второй этап формирования наноконтакта заканчивается, когда у контакта не остаётся граней (110). Второй этап формирования наноконтактов длится при комнатной температуре порядка 1 с.

Столи отметить, что направлением миграции атомов в процессе образования атомных контактов можно управлять с помощью электрического поля. Недавний эксперимент показал, что при наличии электрического поля наноконтакт неоднородно деформируется [61]. Отрицательно заряженный электрод немножко растянут, а положительно заряженный электрод, наоборот, сжат, и

в этом случае атомы из разрежённой области мигрируют в сжатую область, т.е. к положительно заряженному электроду.

Рёбра между гранями (111) и (110) и гранями (111) и (111) в ГЦК-кристалле ориентированы в направлении [110], и если исходный перешеек между отверстиями также ориентирован в направлении [110], то в результате самоорганизации формируется нанопровод, т.е. однородный по толщине наноконтакт. При любой другой ориентации исходного перешейка формируется контакт в виде двух "пирамид" с перекрывающимися вершинами. Этот результат моделирования хорошо согласуется с экспериментальными данными по наноконтактам, полученным при комнатной температуре как методом ПЭМ, так и другими методами [9, 16, 32, 38].

На третьем этапе формирования наноконтактов происходит их постепенное утончение, связанное с переходом атомов из рёбер между гранями (100) и (111) на эти грани. Если грани (100) и (111) не имеют дефектов, то в рамках рассмотренной модели подобные события оказываются невозможными, так как конечное состояние атома неустойчиво и он возвращается в своё начальное положение. Поэтому утончение контакта может происходить либо вблизи края контакта, либо в наиболее тонком месте посередине контакта. Однако, поскольку число атомов, которые могут совершать такие прыжки, существенно меньше, чем на втором этапе, длительность третьего этапа формирования наноконтакта оказывается на порядок больше, чем второго, составляя около минуты. Третий этап заканчивается разрушением кристаллической структуры наноконтакта.

Четвёртый этап эволюции наноконтакта происходит в некристаллической фазе и продолжается вплоть до формирования одноатомного наноконтакта. При разрушении кристаллической структуры количество возможных диффузионных событий многократно увеличивается. Таким образом, возникают и низкобарьерные события, приводящие к достаточно быстрому формированию одноатомного контакта. Поэтому время формирования одноатомного контакта меньше, чем время утончения контакта, имеющего кристаллическую структуру.

На рисунке 6 проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными по формированию золотых наноконтактов. Наилучшее согласие результатов моделирования с экспериментальными результатами наблюдается, когда контакт ориентирован вдоль направления [110] (рис. 6б, ж). В этом случае формируются нанопровода, сохраняющие кристаллическую структуру. Если контакты ориентированы в направлениях [100] (рис. 6а, е) или [111] (рис. 6д, з), то образуется атомный контакт между вершинами двух "пирамидок". Кристаллическая структура контактов, ориентированных в направлении [100] (рис. 6е), нарушается значительно сильнее, чем структура контактов, ориентированных в направлении [111] (рис. 6з). Этот результат также хорошо согласуется с экспериментальными данными [9, 16].

Из анализа результатов моделирования формирования наноконтактов методами МД и КММК следует, что процессы образования контактов посредством растяжения и посредством выжигания дырок в тонких пленках существенно различаются. Если при растяжении наноконтактов кристаллическая фаза периодически меняется некристаллической, то при эволюции тонкого пере-

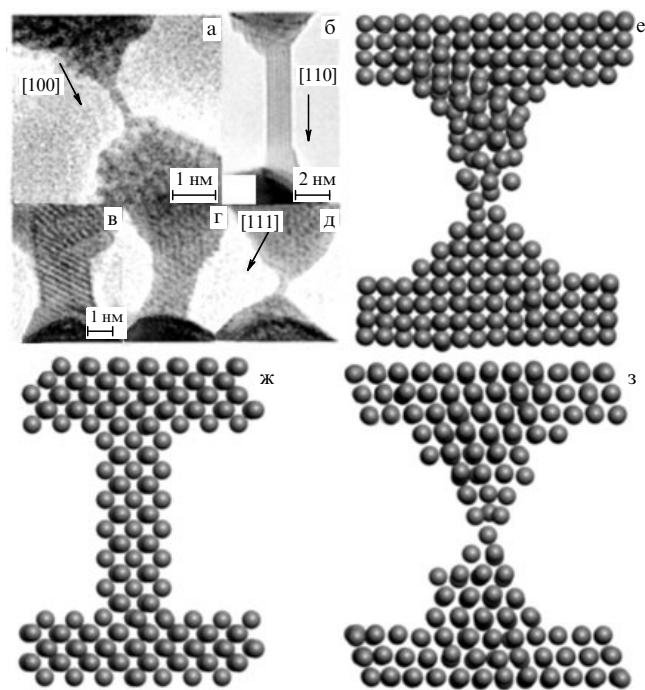


Рис. 6. Формирование золотых наноконтактов, ориентированных вдоль направлений [100] (а, е), [110] (б, ж) и [111] (в–д, з). Изображения экспериментально полученных наноконтактов (а–д) взяты из статьи [16].

шейка некристаллическая фаза появляется только на завершающей стадии. Ещё одно характерное различие заключается в том, что при моделировании методом МД атомные контакты формируются из поверхностных атомов, в то время как при моделировании методом КММК — из внутренних. Эти результаты показывают, что не всегда корректно сопоставлять экспериментальные данные, полученные по отдельности с помощью механически управляемого разрыва и методом ПЭМ.

### 3. Механические свойства наноконтактов

#### 3.1. Геометрия и длина связей наноконтактов

Как отмечалось в разделе 2, разрыв широкого контакта в некоторых случаях может привести к образованию атомного контакта. Детальный анализ структуры показал, что перед разрывом атомные контакты могут формироваться в результате двух независимых путей эволюции наноконтактов [45]. В первом случае эластичная фаза сменяется "скользящей фазой", в которой происходит вытягивание атомного контакта, и атомы не имеют строгого упорядочения. Во втором случае после эластичной фазы, атомы в которой упорядочены, как в кристалле, наступает "фаза образования дефектов". Атомы в фазе образования дефектов имеют кристаллическую упорядоченность, но вследствие разрыва связей в наноконтакте при его растяжении образуются дефекты. Далее при растягивании сечение наноконтакта становится треугольным ("треугольная фаза"). При последующем растягивании наноконтакта либо образуется контакт из нескольких атомов, либо наступает "плоскостная фаза", в которой атомы располагаются в два ряда, находясь в одной плоскости. Иногда подобную струк-

туру называют [31, 55, 62–65] также зигзагообразными контактами. Однако различие между зигзагообразными контактами и контактами в плоскостной фазе заключается в том, что при растяжении все атомы зигзагообразных контактов одновременно формируют линейные атомные контакты. В случае контакта в плоскостной фазе при растяжении линейные контакты формируются постепенно, атом за атомом. Линейные атомные контакты являются метастабильной системой, и по истечении некоторого времени или при нагревании они разрушаются. При нагревании атомы наноконтакта совершают колебательные движения сначала только вдоль оси цепочки, а затем уже в трёх направлениях и в конце концов контакт разрушается.

Что касается существования зигзагообразной геометрии чистых металлических наноконтактов, то пока этот вопрос остаётся открытым. Дело в том, что расчёты с использованием первопринципных методов допускают возможность зигзагообразной геометрии, но в экспериментах она проявляется довольно редко. Если в эксперименте и наблюдаются зигзагообразные контакты, то в некоторых случаях это объясняется либо прессией одного атома вокруг оси контакта [65], либо присутствием примеси, которую сложно разрешить с помощью экспериментальной техники [66, 67]. Расчёты методом МД показали, что разрыв зигзагообразных наноконтактов происходит при малом изменении одного из двух параметров: температуры или расстояния между электродами. Это связано с тем, что энергетический барьер для образования энергетически выгодной зигзагообразной конфигурации атомных контактов больше, чем энергия, требующаяся для его разрыва [68].

Анализ структуры атомных контактов выявил две особенности: расстояния между атомами в контакте отличны от расстояний между атомами в идеальном кристалле; распределение длин связей атомных контактов неоднородно [69]. При увеличении числа атомов в контакте распределение длин связей в нём становится более однородным, а их значения приближаются к таковым для бесконечной цепочки атомов.

Неожиданным явился тот факт, что в контактах расстояния между атомами могут быть намного больше, чем расстояния между атомами в кристалле. Так, например, расстояния между атомами в золотых контактах могут достигать величины 4,0 Å, в то время как в кристалле — всего лишь 2,9 Å (табл. 2) [4, 21, 31, 37, 50, 51, 63, 68–74]. Однако подобное явление характерно не для всех металлов, как видно из табл. 2.

**Таблица 2.** Длины связей, полученные в экспериментах ( $a_{\text{exp}}$ ) и теоретических расчётах ( $a_{\text{calc}}$ ). Для сравнения приведены расстояния ( $b_{\text{bulk}}$ ) между ближайшими соседями в идеальном кристалле

Длина	Au	Ag	Pt	Ir
$a_{\text{exp}}, \text{Å}$	3,5–4,0 [4] 2,5–4,0 [31] 2,8–3,5 [69] 2,5 [50]	3,3–3,6 [37]	2,8 [21] 2,3 [71]	2,2 [50] 2,2 [71]
$a_{\text{calc}}, \text{Å}$	3,1 [72] 2,5–2,9 [68] 2,9–3,1 [70]	3,1 [73] 3,2 [51]	2,8 [74]	2,3 [63]
$b_{\text{bulk}}, \text{Å}$	2,9	2,9	2,8	2,7

### 3.2. Механические напряжения в атомных контактах

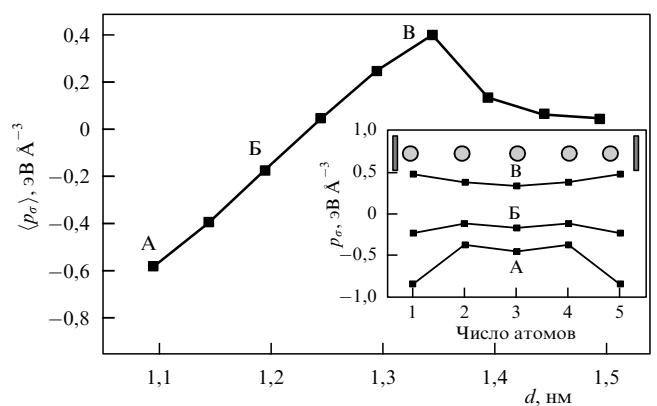
Другим немаловажным аспектом в исследовании механических свойств наноконтактов является изучение их деформации и прочности. Поверхностные слои кристалла могут уменьшить энергию системы благодаря релаксации атомных слоёв в направлении, перпендикулярном к поверхности, или вследствие изменения структуры кристаллической решётки. В первом случае изменяется лишь межплоскостное расстояние, а во втором случае нарушается кристаллическая периодичность кристалла. Поверхность любого кристалла обладает поверхностным натяжением. Механическое напряжение на поверхности отлично от нуля, в то время как в объёме оно равно нулю. Поверхностное напряжение может быть настолько велико, что энергетически выгоднее уменьшить его посредством перестройки поверхности или создания поверхностных дефектов.

Таким образом, одним из основных факторов, влияющих на формирование поверхностныхnanoструктур, является распределение в них деформаций и напряжений. Применение понятий "тензор деформаций" и "тензор напряжений" к nanoструктурам на поверхности имеет свою специфику. И при вычислениях используют удельный тензор напряжений в расчёте на один атом, или гидростатическое напряжение  $p_\sigma$ , которое определяется по формуле [75]:

$$p_\sigma = \text{tr} \left\{ -\frac{1}{\Omega_0} \left[ \frac{(\mathbf{p}_k)_i (\mathbf{p}_k)_j}{m_k} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4} \sum_{l=0}^{N-1} \left( (\mathbf{f}_{kl})_i (\mathbf{r}_{kl})_j + (\mathbf{f}_{kl})_j (\mathbf{r}_{kl})_i \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{f}_{kl}$  — сила, действующая со стороны атома  $l$  на атом  $k$ ,  $r_{kl}$  — расстояние между атомами  $k$  и  $l$ ,  $N$  — число атомов в системе,  $\Omega_0$  — удельный объём, приходящийся на один атом,  $m_k$  и  $\mathbf{p}_k$  — масса и импульс атома  $k$ .

На рисунке 7 в качестве примера представлена зависимость среднего гидростатического напряжения от расстояния между электродами в медном 5-атомном контакте. При расстоянии 1,1 нм между электродами (точка А на рис. 7) контакт находится в сжатом состоянии и, как следствие, среднее гидростатическое напряжение отрицательно. Далее при растяжении наноконтакта напряжение в цепи возрастает линейно, и при дальней-



**Рис. 7.** Среднее гидростатическое напряжение  $\langle p_\sigma \rangle$  в медном контакте. На вставке показано гидростатическое напряжение на отдельных атомах для точек А, Б и В [76].

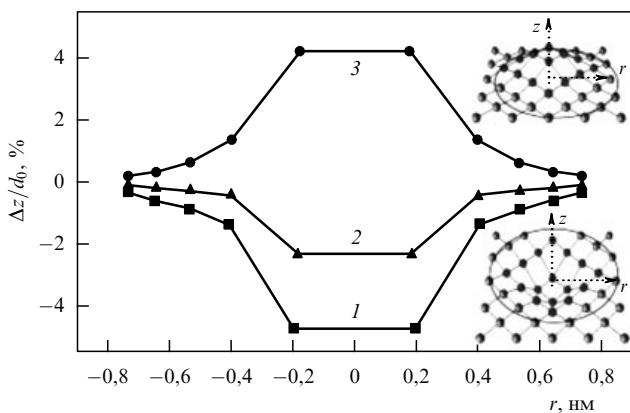


Рис. 8. Смещение атомов меди в электродах при растяжении контакта. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют расстояниям между электродами 1,1 нм, 1,2 нм и 1,35 нм,  $d_0 = 1,8075$  Å. На нижней вставке показана поверхность электродов для кривой 1, на верхней — для кривой 3 [76].

шем увеличении расстояния между электродами (точка Б на рис. 7) среднее гидростатическое напряжение меняет знак. Таким образом, наноконтакт переходит из сжатого состояния в растянутое. При определённом расстоянии между электродами гидростатическое напряжение резко уменьшается (точка В на рис. 7) и контакт разрывается. Для наноконтакта с расстоянием между электродами, при котором среднее гидростатическое напряжение равно нулю, силы, действующие на атомы цепочки, очень малы, и данная система энергетически более стабильна, чем все остальные.

Следует отметить неоднородность локального механического напряжения на атомах цепочки (см. вставку на рис. 7). Причина этого заключается в том, что распределение расстояний между атомами неоднородно. Только перед разрывом контакта длина связей становится равномерной и, как следствие, напряжение в цепочке — однородным.

В процессе растяжения наноконтакта происходит деформация поверхности электрода [76]. На рисунке 8 представлено смещение атомов меди в электродах для разных расстояний между электродами. Как мы видим, поверхность под контактом неровная. При расстоянии между электродами 1,1 нм контакт находится в сжатом состоянии и поверхность принимает вогнутую форму (кривая 1 на рис. 8). При растяжении контакта изменяется структура не только контакта, но и электродов. При расстоянии между электродами 1,2 нм поверхность электродов становится более ровной (кривая 2 на рис. 8), и лишь перед разрывом, когда контакт растянут, поверхность становится выпуклой (кривая 3 на рис. 8).

### 3.3. Модуль Юнга наноконтактов и сила разрыва атомных контактов

Очевидно, что для практического использования наноконтактов в электронных компонентах необходима информация об упругих характеристиках, таких как модуль Юнга и сила разрыва атомных контактов. Обе эти характеристики существенным образом зависят от геометрических размеров наноконтактов и температуры [21, 28, 31, 77, 78]. Так, например, для золотого наноконтакта модуль Юнга не зависит от диаметра поперечного сечения, если этот диаметр больше 30 нм [78]. При

уменьшении диаметра от 30 нм до 1 нм модуль Юнга увеличивается. Это связано с тем, что в наноконтактах отношение числа поверхностных атомов к числу объёмных становится больше, поэтому поверхностные свойства в таких системах оказываются доминирующими.

Экспериментально установлено, что модуль Юнга атомных золотых контактов изменяется в диапазоне 47–116 ГПа [31]. То есть максимальное значение модуля Юнга золотого наноконтакта в полтора раза превышает его значение для макроскопических тел (78 ГПа). Для Pt [21] и Ag [77] тенденция обратная.

Большой разброс значений модуля Юнга связан с тем, что во время формирования образуются наноконтакты с разными кристаллографическими направлениями и разной структурой. Теоретические расчёты подтверждают зависимость модуля Юнга от кристаллографического направления, вдоль которого растягивают наноконтакт [28]. Было обнаружено уменьшение модуля Юнга при увеличении температуры. Таким образом, наноконтакты при повышении температуры имеют тенденцию к пластической деформации.

Сила разрыва атомного контакта зависит от ориентации поверхности и существенно отличается от силы разрыва для идеального кристалла (см. табл. 1) [45, 47, 51]. Это связано с тем, что координационное число крайнего атома зависит от поверхности электродов, между которыми расположен атомный контакт. Изменение координационного числа приводит к изменению электронной структуры атомного контакта и, как следствие, к изменению взаимодействия атомного контакта с поверхностью. Поэтому межатомное расстояние между крайним атомом и поверхностью и сила разрыва атомного контакта могут быть различными для разных поверхностей [47]. Например, сила разрыва атомного контакта, расположенного между поверхностями Au(110), равна 2,2 нН, что почти в три раза больше силы разрыва связи в кристалле, равной 0,7 нН (см. табл. 1). Данный факт свидетельствует о том, что связь в металлических контактах более прочная, чем в кристаллах.

## 4. Квантовые эффекты в одномерныхnanoструктурах

### 4.1. Плотность электронных состояний в одномерном кристалле

Прежде чем перейти к обсуждению электронных свойств атомных контактов, рассмотрим такую идеализированную систему, как одномерный (1D) кристалл, в котором электроны свободно движутся без взаимодействия с ядрами (свободный электронный газ).

Пусть электроны могут свободно двигаться лишь в направлении оси  $x$ . В поперечном направлении (плоскость  $yz$ ) энергия квантуется и принимает дискретные значения  $E_{n_y n_z}$  (движение электронов, как любое двумерное движение, описывается двумя квантовыми числами,  $n_y$  и  $n_z$ ). Полный спектр при этом тоже является дискретно-непрерывным, но лишь с одной непрерывной степенью свободы:

$$E = E_{n_y n_z} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}. \quad (2)$$

Для одной подзоны число разрешённых состояний на отрезке длиной  $2dk$  равно числу ячеек длиной  $2\pi/L$ , где

$L$  — длина кристалла. Поэтому число разрешённых состояний выражается как

$$dN = 2 \frac{L}{\pi} dk, \quad (3)$$

где множитель 2 учитывает два допустимых значения спинового квантового числа для каждого разрешённого значения  $\mathbf{k}$ . Выразим теперь правую часть уравнения (3) через энергию:

$$dN = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE. \quad (4)$$

Плотность состояний, приходящихся на единицу объёма, для одной подзоны, используя соотношение (4), можно выразить как

$$\rho^{1D}(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}. \quad (5)$$

Как отмечалось выше, для одномерной системы существует ограничение по двум направлениям ( $y$ ,  $z$ ), поэтому выражение (5) необходимо просуммировать по всем квантовым числам  $n_y, n_z$ , следовательно,

$$\rho^{1D}(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \sum_{n_y, n_z} \frac{\Theta(E - E_{n_y, n_z})}{\sqrt{E - E_{n_y, n_z}}}. \quad (6)$$

где  $\Theta(E - E_{n_y})$  — функция Хевисайда.

Плотность состояний в одномерном случае увеличивается дискретно и далее убывает как  $E^{-1/2}$  до следующего энергетического уровня. Такие скачкообразные увеличения плотности состояний с дальнейшим её уменьшением происходят на каждом уровне.

#### 4.2. Плотность электронных состояний в атомных контактах

Рассмотрим теперь плотность электронных состояний в атомных контактах. Изменение структуры и размера атомных контактов приводит к изменению их электрон-

ных свойств. Размер атомных контактов определяется числом атомов в них и межатомным расстоянием. При существующей на данный момент экспериментальной базе измерение плотности состояний для атомных контактов невозможно, поэтому актуальным является проведение теоретических расчётов. Рассмотрим результаты таких расчётов.

Для того чтобы показать связь между электронными свойствами и структурой, в работе [76] была рассчитана локальная плотность электронных состояний атомов в медном контакте для трёх разных состояний: сжатого, растянутого и промежуточного. Наиболее сильное изменение локальной плотности электронов было найдено для s- и d-электронов, в то время как локальная плотность p-электронов остаётся практически неизменной. Поэтому на рис. 9 представлены только s- и d-компоненты плотности электронных состояний для всех атомов контакта при его растяжении.

Как видно из рис. 9, плотность состояний атомов наноконтакта резко возрастает и затем плавно убывает. Как показано в разделе 4.1, подобное поведение плотности состояний соответствует поведению таковой для идеализированного одномерного кристалла. Однако плотность состояний атомов в контакте, в отличие от плотности состояний в идеализированном случае, более размыта по энергии (ширина резонансных кривых больше), так как контакт имеет конечную длину и атомы взаимодействуют с электродами. Из рисунка 9 видно, как пики резонансных кривых сдвигаются к более низким энергиям. Таким образом, незаполненные электронные состояния смещаются к уровню Ферми. Смещение максимумов резонансных кривых пропорционально  $L^{-2}$ , где  $L$  — расстояние между электродами. Данную зависимость легко объяснить, рассматривая частицу в квантовом ящике. Хотя модель частицы в квантовом ящике не совсем точно описывает поведение подобной системы, качественно она объясняет смещение пиков к низким энергиям при увеличении длины контакта.

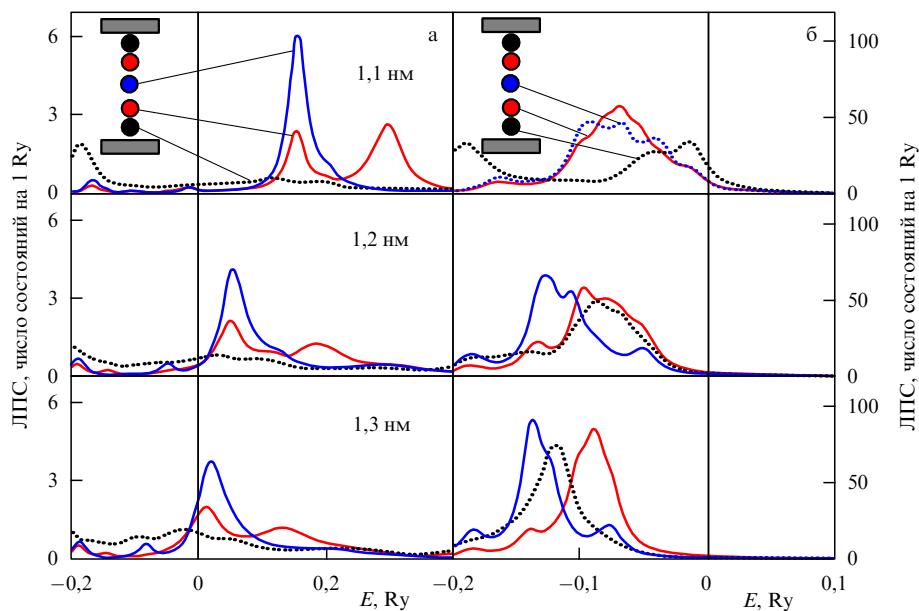
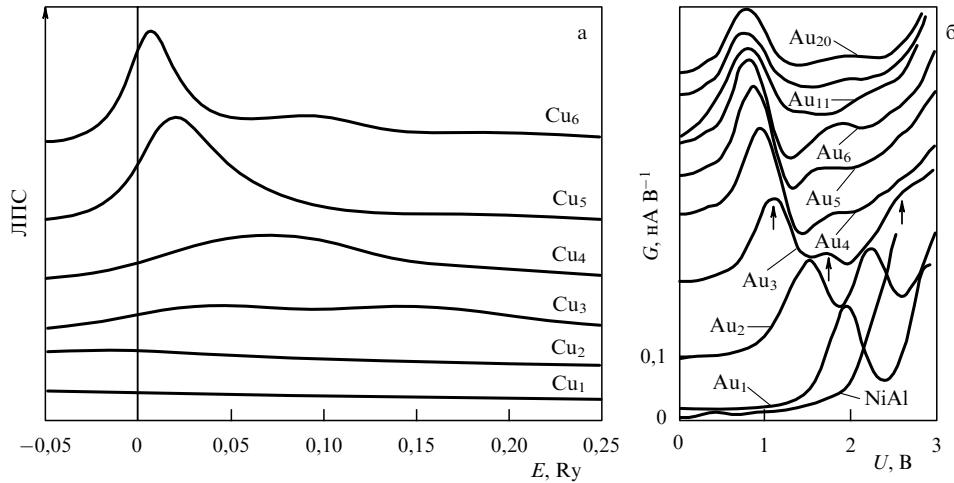


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Локальная плотность состояний (ЛПС) s-электронов (а) и d-электронов (б) атомов меди в контакте, состоящем из пяти атомов, для расстояний между электродами: 1,1 нм, 1,2 нм, 1,3 нм. Кривые чёрного, синего и красного цвета соответствуют локальной плотности состояний на крайнем атоме, центральном атome и атome, расположенном между двумя атомами, центральным и крайним [76].



**Рис. 10.** (а) Квантовый размерный эффект: развитие одномерной электронной структуры в контактах меди; представлены только s-состояния [76]. (б) Спектры проводимости для цепочек Au с разной длиной на поверхности NiAl(110) [82].

Как было сказано выше, максимумы плотности состояний смещаются к уровню Ферми при растяжении наноконтакта и перед его разрывом (рис. 9а) пересекают уровень Ферми. Таким образом, зарядовая плотность s-электронов увеличивается, особенно на центральном атоме, чем объясняется увеличение проводимости наноконтакта перед его разрывом [79, 80]. Состояния d для атомов сжатого медного контакта находятся возле уровня Ферми и вследствие сильного взаимодействия между атомами являются сильно размытыми (рис. 9б). Как d-состояния, так и s-состояния при увеличении расстояния между электродами смещаются в сторону более низких энергий. Для растянутого контакта взаимодействие между атомами в контакте довольно слабое и локальная плотность состояний у крайних атомов близка к плотности состояний адсорбированного атома (адатома) на поверхности [81].

Таким образом, в сжатом состоянии доминирующую роль в проводимости атомных медных контактов играют d-электроны, в то время как в растянутом состоянии — s-электроны. В контактах с малым числом атомов d-состояния расположены ближе к уровню Ферми, чем в более длинных контактах, кроме того, взаимодействие с поверхностью размывает эти состояния по энергии. Таким образом, количество электронов, участвующих в проводимости в случае коротких контактов, будет больше и, как следствие, проводимость будет выше. Подобное поведение электронных состояний атомов в контакте характерно и для других атомных контактов, имеющих схожую электронную конфигурацию, в частности для золотых [80].

Другим способом изменения длины является изменение числа атомов в контакте. При увеличении этого числа наблюдается изменение плотности электронных состояний атомов контакта. В качестве примера на рис. 10а представлена плотность электронных состояний на центральном атоме атомных контактов, состоящих из 1–6 атомов меди. Из рисунка видно увеличение электронных состояний выше уровня Ферми при возрастании числа атомов в контакте. Увеличение размера наноконтакта приводит к возрастанию незаполненных электронных состояний и к повышению плотности состояний на

уровне Ферми (рис. 10а). Наблюдаемые изменения плотности состояний указывают на взаимосвязь между электронными и механическими свойствами наноконтактов. Следует отметить, что похожие эффекты характерны и для других одномерныхnanoструктур, например для атомных цепочек, расположенных на поверхности металлов [82].

Проводимость и СТМ-изображения золотых цепочек различного размера на поверхности NiAl(110) представлены на рис. 10б. Все спектры определены в центре цепочек. Представленные экспериментальные данные и результаты расчётов демонстрируют зависимость электронных свойств системы от её геометрии. При этом при сравнении результатов расчёта с экспериментальными данными необходимо рассматривать атомные контакты не перед разрывом, а для равновесных конфигураций, соответствующих локальному минимуму энергии системы. В этом случае при увеличении числа атомов в контакте плотность электронных состояний приобретает осциллирующий характер как для меди, так и для золота [80, 83].

Таким образом, наблюдается корреляция между квантовыми эффектами и механическими свойствами на атомном масштабе. Изменение плотности состояний на уровне Ферми, связанное с изменением длины контакта, сильно влияет на проводимость атомных контактов, что будет показано в разделе 5.4.

#### 4.3. Спиновый фильтр

В последнее время производители компонентов электроники пытаются создать устройства, в которых в качестве носителей информации используется спин электронов. Для этого необходимо создание обладающих большой спиновой поляризацией новых материалов, которые могут выступать в качестве спинового фильтра, пропускающего только электроны с определённой спиновой ориентацией. Недавние работы [84–86] показали, что перспективными для создания спинового фильтра являются магнитные атомные контакты. Для количественной оценки спиновой поляризации электронного транспорта через атомные контакты и провода используется такая характеристика, как степень спиновой

поляризации:

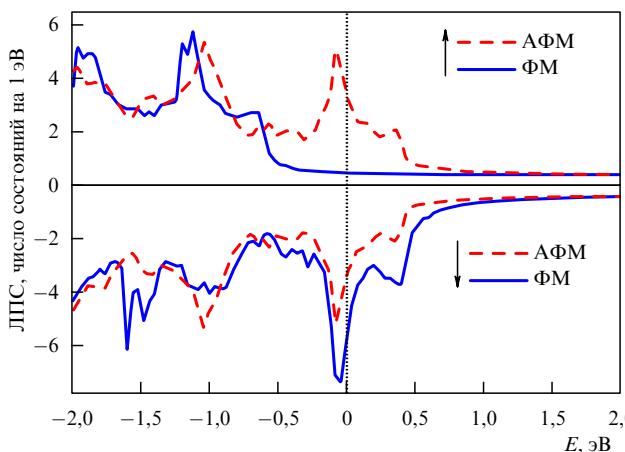
$$P = \frac{T_{\uparrow} - T_{\downarrow}}{T_{\uparrow} + T_{\downarrow}}, \quad (7)$$

где  $T_{\uparrow}$  и  $T_{\downarrow}$  — коэффициенты пропускания для электронов со спином вверх и спином вниз.

В работе [84] показано, что для двухатомных контактов Co и Ni спиновая поляризация проводимости составляет 14 % и 45 % соответственно при ферромагнитном упорядочении атомов в контакте. Это связано с тем, что как для Co, так и для Ni состояния электронов со спином вверх заполнены и плотность этих состояний на уровне Ферми мала. В то же время плотности состояний со спином вниз для Co и Ni находятся на уровне Ферми, поэтому в проводимости доминирующую роль играют электроны со спином вниз.

В качестве примера на рис. 11 приведена плотность электронных состояний атома в никелевом контакте при ферромагнитном и антиферромагнитном упорядочении атомов в контакте. Как видно из рисунка, при антиферромагнитном упорядочении атомов Ni плотность электронных состояний на уровне Ферми для электронов со спином вверх значительно возрастает. Кроме того, при антиферромагнитном упорядочении атомов электронные состояния для одного атома со спином вверх совпадают с электронными состояниями другого атома со спином вниз, что приводит к уменьшению спиновой поляризации до нуля. Подобное поведение характерно для любых симметричных систем.

Увеличить степень спиновой поляризации атомных контактов можно посредством смешивания атомов 3d-металлов с атомами 5d-металлов. Например, в работе [85] показано, что спиновая поляризация проводимости для атомных проводов Pt–Fe достигает 99 %. Однако создать контакты, имеющие последовательность атомов Pt–Fe–Pt–Fe, практически невозможно. Поэтому наиболее простым способом увеличить спиновую поляризацию является формирование контактов в газовой среде. На стадии формирования атомного контакта атомы молекул газа будут встраиваться в контакт, изменяя его электронную структуру и, следовательно, проводимость.



**Рис. 11.** Локальная плотность состояний двухатомного контакта Ni, расположенного между электродами Ni(001), для ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) упорядочения атомов в контакте [84].

Даже такие немагнитные металлы, как Au и Cu, при взаимодействии с кислородом могут служить хорошими материалами для создания спиновых фильтров. Спиновая поляризация проводимости для атомных проводов Au и Cu при наличии атомов кислорода достигает 37 % и 99 % соответственно [86].

## 5. Квантовый транспорт в наноконтактах

### 5.1. Связь электрической проводимости с функцией пропускания

Для одномерных наносистем неприменима классическая теория проводимости, которая утверждает, что проводимость  $G$  (величина, обратная сопротивлению) макроскопического проводника прямо пропорциональна площади его поперечного сечения  $S$  и обратно пропорциональна его длине  $L$ :

$$G = \frac{\sigma S}{L}, \quad (8)$$

где удельная проводимость  $\sigma$  является характеристикой материала проводника.

При характерных размерах системы, намного превышающих длину свободного пробега электрона, наблюдается диффузионный режим проводимости, который описывается законом Ома (8). Однако при переходе к мезоскопическим системам классический закон Ома не выполняется, так как начинают доминировать квантовые эффекты. Это наблюдается для наноконтактов, характерные размеры которых много меньше длины свободного пробега электрона. Проводимость таких контактов соответствует баллистическому режиму.

В электродах электроны распространяются свободно и сопротивление заметно отличается от нуля лишь в контактах. Проводимость такого наноконтакта не зависит от его длины и описывается формулой Ландауэра [87]. В диффузионном режиме проводимости зависимость сопротивления от длины в законе Ома появляется вследствие процессов рассеяния в проводнике.

Остановимся более подробно на баллистическом режиме проводимости [88]. Рассмотрим одномерный проводник (наноконтакт), расположенный между двумя массивными электродами. Левый электрод назовём "истоком", а правый — "стоком". Ток в такой системе (в контакте) возникает лишь тогда, когда исток и сток находятся в состояниях локального равновесия и в них поддерживаются разные значения электрохимического потенциала  $\mu$ . В этом случае исток и сток описываются двумя различными функциями Ферми:

$$f_{1,2}(E) \equiv f_0(E - \mu_{1,2}) = \frac{1}{\exp[(E - \mu_{1,2})/k_B T] + 1}, \quad (9)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Разность химических потенциалов пропорциональна напряжению  $V$ :  $\mu_2 - \mu_1 = -eV$ . При таких условиях число электронов в истоке определяется функцией  $f_1(E)$ , а на стоке — функцией  $f_2(E)$ . В стационарном состоянии число электронов в контакте описывается некоторой промежуточной функцией распределения. Таким образом, через исток электроны входят в контакт, через сток они уходят из него. Каждый контакт стремится восстановить локальное равновесие, и в результате возникает ток во

внешней цепи. Для тока, переносимого состояниями с положительной групповой скоростью  $v_k$ , с учётом вырождения по спину можно записать следующее выражение:

$$I = \frac{2e}{L} \sum_{k,\sigma} v_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) = \frac{e}{\pi} \int v_k (f_1(E_k) - f_2(E_k)) dk, \quad (10)$$

где  $L$  — длина контакта,  $\sigma$  — спин электрона. Для длинного проводника суммирование в (10) можно заменить интегрированием по  $k$ . Значение групповой скорости определяется как градиент дисперсионного соотношения,

$$\hbar v(\mathbf{k}) = \nabla_k E(\mathbf{k}), \quad (11)$$

так что для одномерных систем, которые мы рассматриваем,  $v(k) = (1/\hbar) \partial E(k)/\partial k$  и ток будет определяться выражением

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int (f_1(E) - f_2(E)) dE, \quad (12)$$

которое показывает, что в наноконтакте каждая мода в расчёте на единицу энергии переносит ток, равный  $2e/h$ . В равновесии полный ток равен нулю, поскольку состояния с положительной и отрицательной скоростями заполнены одинаково. Приложенное напряжение  $V$  изменяет заселённость уровней в интервале  $E_F \pm (eV/2)$ , создавая неравновесную ситуацию. Очевидно, что полный ток достигнет максимума в случае, когда состояния с положительной скоростью будут заполнены вплоть до уровня с энергией  $E_F + (eV/2)$ , в то время как состояния с отрицательной скоростью будут заполнены до уровня  $E_F - (eV/2)$ , так что в области энергий

$$E_F - \frac{eV}{2} < E < E_F + \frac{eV}{2} \quad (13)$$

заполненными останутся лишь состояния с положительной скоростью. Выражение (12) для проводника с одним энергетическим уровнем принимает вид  $I = G_0 V$ , где минимальная проводимость  $G_0 = 2e^2/h$  является фундаментальной величиной, равной (12,9 кОм)<sup>-1</sup>.

Выше мы определили ток в контакте как разность между входящим и выходящим токами. Однако полезно рассмотреть ток как разность двух встречных потоков, идущих из истока и стока. В результате можно получить выражение для тока с использованием функции пропускания. Применяя метод функции пропускания, который иногда называют методом Ландауэра [88, 89], выражение (12) можно привести к следующему виду:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{T}(E) (f_1(E) - f_2(E)) dE, \quad (14)$$

где величина

$$\begin{aligned} \bar{T}(E) &\equiv \text{tr} [\Gamma_1 A_2] = \text{tr} [\Gamma_2 A_1] = \\ &= \text{tr} [\Gamma_1 G \Gamma_2 G^+] = \text{tr} [\Gamma_2 G \Gamma_1 G^+] \end{aligned} \quad (15)$$

называется функцией (или коэффициентом) пропускания,  $\Gamma$ ,  $A$ ,  $G$  и  $G^+$  — матрица уширения, спектральная функция, запаздывающая и опережающая функции

Грина соответственно [88]. В этом случае данную структуру можно рассматривать как полупроницаемую мембрану, разделяющую два электрода, а функция  $\bar{T}(E)$  при таком рассмотрении определяет проницаемость этой мембранны для электронов с энергией  $E$ .

Предположим, что контакт соединяет два однородных электрода, которые можно рассматривать как квантовые проволоки с большим числом мод или энергетических подзон с хорошо определёнными дисперсионными зависимостями. Такой подход позволяет определить  $S$ -матрицу структуры аналогично тому, как это делается в задачах о микроволновых волноводах, где элемент  $t_{nm}$  матрицы  $T$  описывает амплитуду преобразования  $m$ -й моды, падающей на первый электрод и проходящей через структуру в  $n$ -ю моду на втором электроде. Можно показать, что в этом случае ток будет определяться соотношением (14) с функцией пропускания, выражаемой как

$$\bar{T}(E) = \sum_m \sum_n |t_{nm}|^2 = \text{tr} [tt^+]. \quad (16)$$

Такой подход позволяет рассчитать функцию пропускания, изучая рассеяние. Ландауэр впервые использовал теорию рассеяния в качестве основополагающего подхода к исследованию проводимости и указал на связь электрической проводимости с функцией проводимости: "Проводимость есть пропускание" [87–89]. При таком рассмотрении ток в наноконтакте с учётом (9) и (14) примет вид

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{T}(E) (f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)) dE. \quad (17)$$

В состоянии равновесия ток равен нулю, поскольку  $\mu_1 = \mu_2$ . Малое напряжение, приложенное к двум электродам, изменяет каждую из функций  $\bar{T}$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . В результате в первом приближении получим

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta \bar{T}(E) (f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)) dE + \\ &+ \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{T}(E) \delta (f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)) dE. \end{aligned} \quad (18)$$

Первый интеграл в правой части (18) равен нулю, а второй может быть представлен как

$$I \approx \frac{2e^2 V}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( -\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right)_{E=\mu} dE, \quad (19)$$

поэтому проводимость описывается формулой Ландауэра:

$$G = \frac{2e^2}{h} T_0, \quad \text{где} \quad T_0 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{T}(E) F_T(E - \mu) dE, \quad (20)$$

где функция  $F_T(E - \mu)$  определяет температурное уширение. Функция  $F_T$  имеет острый пик шириной  $k_B T$  вблизи значения  $E = \mu$ . Следовательно, проводимость пропорциональна функции пропускания, усреднённой по интервалу энергий в несколько величин  $k_B T$  вблизи равновесного потенциала  $\mu$ .

Максимального значения функция пропускания, а следовательно, и проводимость достигают тогда, когда каждая из  $M$  подзон или мод одного электрода осуществляет идеальный перенос зарядов в другой электрод. Матрица  $[tt^+]$  в этом случае является диагональной

матрицей размером  $M \times M$  с единицами на главной диагонали, и поэтому коэффициент пропускания равен  $M$ . Таким образом, максимальный коэффициент пропускания равен числу мод в электроде.

## 5.2. Изменение проводимости наноконтактов при их растяжении

Увеличение расстояния между электродами вплоть до значения, при котором происходит разрыв наноконтакта, вызывает изменение не только структуры, но и проводимости. Изменение проводимости и сил упругости для золотых наноконтактов при их растяжении при температуре 4,2 К показано на рис. 12а, из которого видно, что проводимость изменяется дискретно и каждое её значение (плато) кратно кванту проводимости  $G_0 = 2e^2/h$ . Каждый такой переход сопровождается скачком силы упругости наноконтакта. Последнее плато, которое равно  $G_0$ , соответствует линейному атомному контакту. Подобное поведение проводимости характерно для всех металлических наноконтактов [4, 15, 21, 33, 34, 36, 71]. Скачкообразное поведение проводимости наноконтакта объясняется главным образом перестройкой его атомной структуры. Результаты расчётов

проводимости наноконтактов с использованием метода молекулярной динамики для определения их структуры показывают наличие корреляции между осцилляциями силы упругости и изменением проводимости при растяжении [26, 38, 90–92]. При последующих экспериментальных измерениях плато проводимости получается каждый раз разной длины, так как не удается строго контролировать конфигурацию атомов в контакте.

Переход от одного плато проводимости к другому при низкой температуре зависит от направления изменения расстояния между электродами и имеет вид гистерезиса (рис. 16). Гистерезис проводимости наблюдается в небольшом диапазоне изменения расстояния, порядка нескольких десятых ангстрема, и исчезает при увеличении температуры [12, 15]. Последнее связано с тем, что каждому плато проводимости соответствует свой локальный минимум. Чем больше энергетический барьер между двумя конфигурациями, тем выше температура, при которой исчезает гистерезис проводимости. На участках постоянной проводимости гистерезис не наблюдается в связи с тем, что на этих участках наноконтакт находится в эластичной фазе и по той же траектории может вернуться в первоначальную конфигурацию. Кроме того, гистерезис не наблюдается при комнатной температуре.

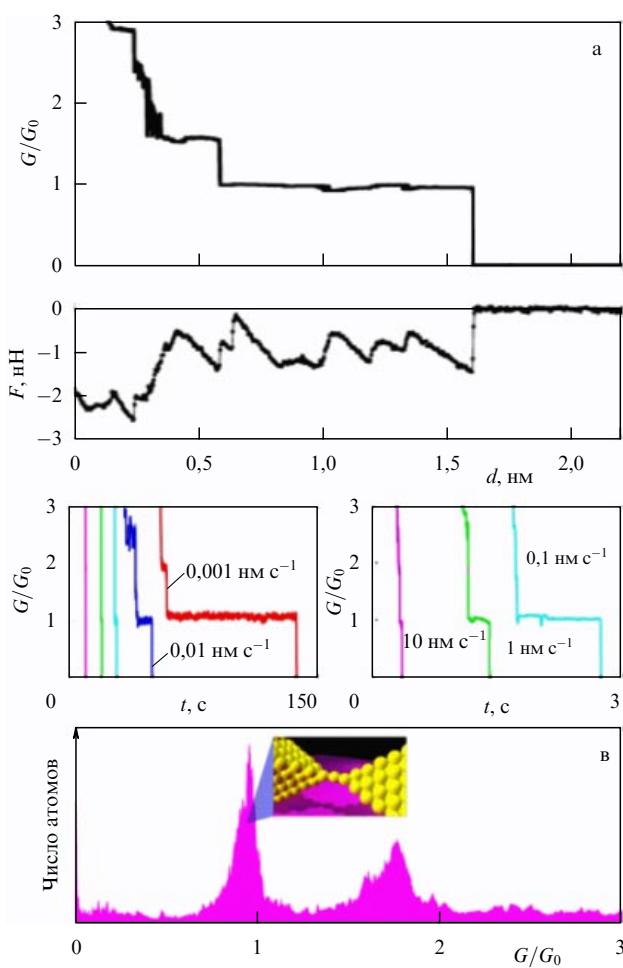
В экспериментах создание наноконтактов с одинаковыми расстояниями между атомами затруднительно. В результате получается набор наноконтактов с различной атомной конфигурацией. В этом случае невозможно исследовать зависимость проводимости наноконтакта от расстояния между его атомами. Поэтому для проведения более объективного анализа данных общепринятым стал статистический подход построения гистограмм проводимости. Для этого выполняется большое количество измерений проводимости при растяжении контактов [37]. Ввиду большой выборки можно считать, что все атомные конфигурации или эффективные размеры наноконтактов равновероятны. Поэтому следует ожидать пиков проводимости для тех конфигураций, которые образуются чаще.

Из зависимости проводимости от расстояния между атомами контакта, показанной на рис. 12 [25, 93], видно, что пики на гистограмме проводимости (рис. 12в) будут соответствовать тем расстояниям, при которых наблюдается плато проводимости. Такой подход, несмотря на то что он не даёт полного представления о наноконтактах, позволяет исследовать квантовые эффекты проводимости как при низких, так и при комнатных температурах. Для повышения точности измерения обычно делают порядка нескольких тысяч измерений кривых проводимости, изображённых на рис. 12а, б. Как видно из рисунка, время существования атомного контакта сильно зависит от скорости растягивания наноконтакта.

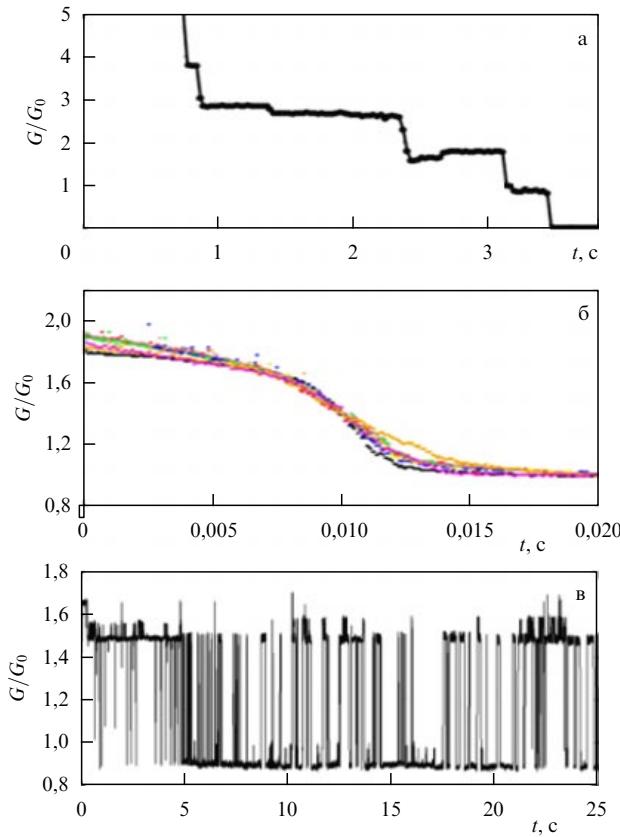
Следует отметить, что впервые статистический метод обработки результатов, основанный на построении гистограмм, был применён в работе российских учёных [94], хотя обычно цитируется более поздняя работа Олесена и др. [95].

## 5.3. Характерные зависимости проводимости металлических атомных контактов от времени

Переход от одного плато проводимости к другому может осуществляться скачкообразным изменением проводимости, как показано на рис. 13а. Подобное



**Рис. 12.** (а) Проводимость и сила упругости, измеренные в процессе растягивания золотого наноконтакта при температуре 4,2 К [25]. (б) Типичные кривые проводимости, полученные при растягивании наноконтактов с разной скоростью. (в) Гистограмма проводимости золотых наноконтактов, полученная при разрыве 1000 наноконтактов со скоростью  $10 \text{ нм с}^{-1}$  [93].

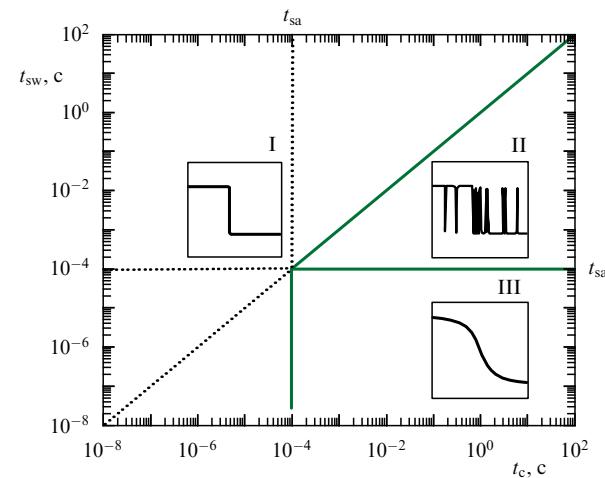


**Рис. 13.** Характерные зависимости проводимости от времени для золотых атомных контактов: (а) резкий скачок проводимости при переходе от одного плато проводимости к другому [91]; (б) плавный переход от одного плато проводимости к другому при растяжении контакта со скоростью  $100 \text{ нм с}^{-1}$ ; (в) дробовой шум проводимости [98].

поведение изменения проводимости происходит как при низкой [96], так и при комнатной [91, 97] температуре. В некоторых случаях (рис. 13б) переход от одного плато проводимости к другому является более плавным [98–100]. Иногда зависимость проводимости от времени для наноконтактов сопровождается дробовым шумом (рис. 13в) [98, 101, 102]. Дробовой шум с большой амплитудой, близкой к значению  $G_0$ , как показано в работе [102] для сверхпроводящего Nb-наноконтакта, связан с реверсивным открытием канала проводимости, которое в свою очередь связано с изменением электронной плотности состояний при димеризации атомов наноконтакта. В золотых атомных контактах подобное поведение проводимости обусловлено флуктуацией системы между её метастабильными состояниями, имеющими разную проводимость [101].

Результаты компьютерного моделирования, показали, что при растяжении наноконтакта [98] или формировании атомных контактов в процессе самоорганизации [29, 30] могут возникнуть два близких по энергии состояния системы с разной проводимостью. Однако в экспериментах это не всегда наблюдается, что в первую очередь связано с временными ограничениями измерений проводимости. Для объяснения подобных явлений достаточно рассмотреть три выжные временные характеристики.

Первая временная характеристика — время перехода  $t_{sw}$  между двумя метастабильными атомными конфигу-



**Рис. 14.** Диаграмма времени ( $t_{sw}$ ,  $t_{sa}$  и  $t_c$ ), определяющая три характерные области проводимости. Диагональная линия  $t_{sw} = t_c$ , вертикальная линия  $t_{sa} = t_c$  и горизонтальная линия  $t_{sw} = t_{sa}$ . Вставки схематично показывают для данной области временную зависимость проводимости для золотых атомных kontaktов [98].

рациями наноконтакта — определяется выражением

$$t_{sw} = \frac{1}{v_0} \exp \left( -\frac{E_b}{k_B T} \right), \quad (21)$$

где  $E_b$  — энергетический барьер между метастабильными атомными конфигурациями,  $v_0$  — частотный префактор,  $T$  — температура.

Вторая временная характеристика — это время измерения  $t_{sa}$ . И третья временная характеристика — время существования  $t_c$  метастабильных атомных структур, определяемое отношением изменения длины наноконтакта, при котором эти структуры существуют, к скорости растяжения наноконтактов.

От того, как соотносятся эти три временные величины, зависит характер измеренной проводимости. Временная диаграмма на рис. 14 показывает три характерных вида зависимости проводимости от времени при растягивании золотых наноконтактов. Первая область — самая большая, в ней время существования метастабильных атомных конфигураций  $t_c$  меньше, чем время перехода между ними  $t_{sw}$ , либо меньше времени измерения  $t_{sa}$  проводимости. Поэтому при таких соотношениях характерных времён, подчиняющихся неравенствам

$$\begin{aligned} t_{sa} &> t_c > t_{sw}, \\ t_{sw} &> t_c > t_{sa}, \\ t_{sa} &> t_{sw} > t_c, \\ t_{sw} &> t_{sa} > t_c, \end{aligned} \quad (22)$$

будут наблюдаться резкие скачки проводимости. Во второй и третьей областях время существования метастабильных атомных конфигураций  $t_c$  больше, чем время перехода между ними  $t_{sw}$ , и больше времени измерения  $t_{sa}$  проводимости. Кроме того, во второй области время измерения  $t_{sa}$  проводимости меньше, чем время перехода  $t_{sw}$  между атомными метастабильными конфигурациями,

$$t_c > t_{sw} > t_{sa}. \quad (23)$$

В этом случае будет наблюдаться дробовой шум в зависимости проводимости от времени. Третья область задаётся неравенством

$$t_c > t_{sa} > t_{sw}, \quad (24)$$

и в ней будет наблюдаться плавный переход от одного плато проводимости к другому, поскольку экспериментально будет регистрироваться среднее значение проводимости.

#### 5.4. Проводимость атомных контактов

Остановимся теперь более подробно на характерных особенностях проводимости атомных контактов. На рисунке 15 представлена гистограмма длин атомного платинового контакта, где сплошной кривой изображена аппроксимация экспериментальных данных функцией Гаусса. В нижней части рисунка приведена зависимость проводимости от длины атомных контактов, в которых число атомов изменяется от 3 до 6. Как видно из рис. 15, проводимость металлических атомных контактов уменьшается с увеличением числа атомов в контакте. Подобное уменьшение проводимости с увеличением числа атомов в контакте было обнаружено в экспериментальных работах [21, 71] и объяснено с помощью теоретических расчётов [83, 103]. Такое поведение проводимости связано с перекрытием электронных оболочек атомов контакта — чем меньше атомов в контакте, тем сильнее перекрытие электронных оболочек атомов контакта и атомов электрода. При увеличении

числа атомов в контакте их взаимодействие с атомами электродов уменьшается, что приводит к уменьшению числа каналов проводимости и, как следствие, самой проводимости. При дальнейшем увеличении числа атомов остаётся только один или два канала проводимости и значение проводимости не изменяется. Отметим, что проводимости, рассчитанные для наноконтактов с плоскими электродами [104], значительно отличаются от проводимостей для контактов с пирамидоподобными электродами [103].

Расчёты в рамках теории функционала электронной плотности и в рамках одномерной модели свободных электронов показывают колебания значения проводимости (амплитуда колебаний составляет 3 %) в зависимости от числа атомов [71, 80, 83]. Так, для атомных контактов, сформированных из одновалентных атомов (Na, Cu, Ag, Au и т.д.), малейшее изменение структуры приводит к изменению плотности состояний на уровне Ферми. В работе [83] для медного атомного контакта показано, что максимумы плотности состояний на уровне Ферми и, как следствие, проводимости приходятся на контакты с нечётным числом атомов, а минимумы — на контакты с чётным числом атомов. Физика этого эффекта связана с квантовой интерференцией электронных волн, распространяющихся через атомный контакт, и волн, отражённых на границе между контактом и электродом.

Выше были рассмотрены системы, для которых энергетическое состояние электронов с различной ориентацией спинов в атомных контактах вырождено, в результате чего величины парциальных спин-поляризованных токов одинаковы и суммарный скачок проводимости равен  $2e^2/h$ . В магнитных атомных контактах вырождение по спину снимается и плотность состояний на уровне Ферми для электронов с различной ориентацией спина имеет разные значения. В этом случае во внешнем магнитном поле вероятность туннелирования электронов с различной ориентацией спинов неодинакова и доминирующим становится движение электронов с однонаправленными спинами, которым соответствует скачок  $e^2/h$ .

Неожиданным явился тот факт, что при комнатной температуре в отсутствие магнитного поля проводимость 3d-, 4d- и 5d-металлических атомных контактов оказалась равной  $e^2/h$ , что свидетельствует о прохождении через них спин-поляризованного тока [21, 33, 105]. Особенно удивительным оказалось то, что немагнитные Au, Pd и Pt образуют атомные контакты с проводимостью, равной  $e^2/h$ , что косвенно свидетельствует о том, что они становятся магнитными. Эксперименты, проведённые при низкой температуре в отсутствие внешнего магнитного поля, не обнаружили наличия пика проводимости со значением  $e^2/h$  для атомных контактов Fe, Co, Ni и Pt [106]. Подобное противоречие позволило сделать вывод о том, что атомные контакты формировались не только из атомов исследуемых металлов, но и из атомов примесей [57, 106, 107]. Проводимость металлических наноконтактов при наличии примесей оказывается значительно ниже значения  $G_0$  [108–112]. Уменьшения проводимости не наблюдается при низких температурах, поскольку удаётся в течение достаточно длительного времени сохранять образцы чистыми.

Другое объяснение дробного значения проводимости для немагнитных контактов дано в теоретических работах [113, 114]. Рассмотрение одномерной модели кван-

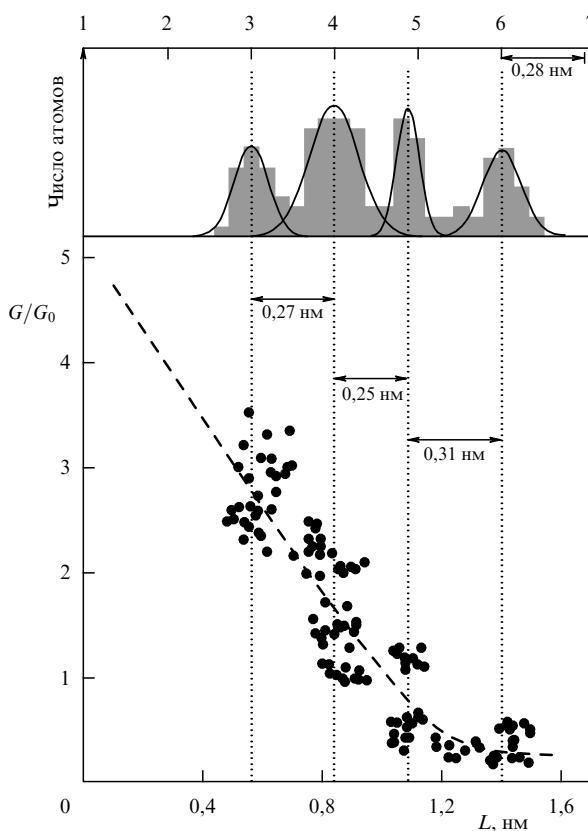
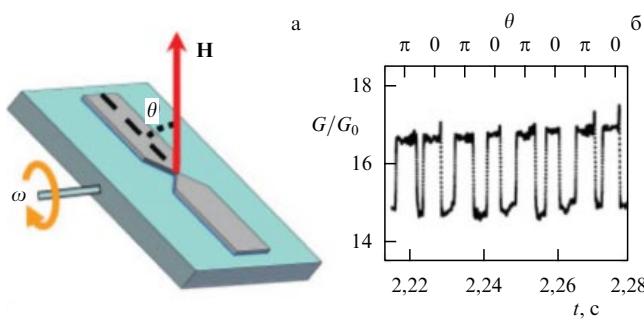


Рис. 15. Гистограмма количества атомов в атомном контакте (в верхней части рисунка) и зависимость проводимости платинового атомного контакта от длины  $L$  (в нижней части рисунка) [21].



**Рис. 16.** (а) Схема эксперимента. (б) Зависимость проводимости от времени и угла  $\theta$ , который измеряется по отношению к плоскости электродов. Угол  $\theta$  изменяется в диапазоне 0 до  $\pi$ . Индукция магнитного поля  $B = 1$  Тл, период вращения образца  $T = 20$  с [116].

тowego баллистического контакта, в которой контакт представляется в виде потенциального барьера с локализованным в нём межэлектронным взаимодействием, показывает, что при достаточно сильном взаимодействии образуется состояние со спонтанной спиновой поляризацией [114]. Это состояние является метастабильным, поэтому система может находиться в таком состоянии только при высоких температурах.

Немаловажным является вопрос о влиянии магнитного поля на проводимость наноконтактов. Существование баллистического анизотропного магнетосопротивления в ферромагнитных наноконтактах было предсказано в работе [115]. Анизотропное магнетосопротивление обусловлено анизотропией рассеяния электронов вследствие спин-орбитального взаимодействия. Величина баллистической анизотропии магнетосопротивления для наноконтактов Ni равна 17 %, что на порядок выше значений для объёмных ферромагнетиков.

Первое экспериментальное измерение баллистического анизотропного магнетосопротивления в Со-наноконтактах было осуществлено в работе [116]. В данном эксперименте Со-наноконтакт, расположенный на кремниевой подложке (рис. 16а), вращался вокруг своей оси в магнитном поле. При изменении угла между направлением магнитного поля и плоскостью образца вследствие вращения подложки наблюдались резкие скачки проводимости. Изменение проводимости при этом равнялось  $e^2/h$ ,  $2e^2/h$ , а иногда и  $4e^2/h$ .

Зависимость проводимости наноконтакта от угла между направлением магнитного поля и плоскостью

образца приведена на рис. 16б. В рамках модели сильной связи показано, что причина этих скачков — изменение числа подзон электронов, пересекающих поверхность Ферми, вследствие изменения зонной структуры в магнитном поле [116]. Подобный эффект скачкообразного изменения проводимости при незначительном изменении направления намагниченности может быть использован в датчиках и устройствах магнитной памяти.

## 6. Магнетизм в одномерныхnanoструктурах

Согласно теореме Либа – Маттиса [117] основное состояние 1D-систем — немагнитное. Однако атомные нанопровода и контакты не являются строго одномерными системами. Поэтому такие системы могут быть магнитными. Существуют два параметра, определяющие магнитный момент наносистемы: координационное число и межатомное расстояние. Уменьшение координационного числа или увеличение межатомного расстояния приводят к возрастанию магнитного момента атомов контакта. В некоторых случаях, как показано ниже, изменяя эти два параметра системы, можно добиться того, чтобы даже немагнитные в идеальном кристалле металлы стали магнитными в атомных контактах.

### 6.1. Магнитные свойства атомных контактов 3d-металлов

Вначале рассмотрим магнитные свойства бесконечных наноцепочек. Расчёты, проведённые в рамках теории функционала электронной плотности, показывают, что магнитные свойства одномерных наноцепочек кардинальным образом зависят от межатомного расстояния, а изменение магнитных свойств зависит от электронной структуры [62, 118, 119]. В таблице 3 представлены спиновые магнитные моменты для атомных цепочек 3d-, 4d- и 5d-металлов, межатомное расстояние которых соответствует минимуму энергии системы [55, 62, 63, 74, 118–121]. Среди 3d-металлов только атомы Cr, Mn имеют антиферромагнитное упорядочение в проводах, во всех остальных случаях упорядочение атомов является ферромагнитным [62].

Зависимость спиновых и магнитных моментов атомов 3d-металлов от расстояния между атомами имеет следующий вид. При небольших межатомных расстояниях провод вследствие сильного перекрытия 3d-орбиталей атомов является парамагнитным, т.е. магнитные моменты равны нулю [119]. При дальнейшем увеличении межатомного расстояния нанопровод становится фер-

**Таблица 3.** Спиновый магнитный момент (в единицах  $\mu_B$ ) для бесконечных атомных цепочек для 3d-, 4d- и 5d-металлов

3d		4d		5d	
Ti	0,45 [62]	Zr	0,63 [63]	Hf	2,60 [63]
V	1,00–1,57 [62, 118, 120]	Nb	—	Ta	—
Cr	1,95 [62]	Mo	1,32 [63]	W	1,47 [63]
Mn	4,06–4,40 [62, 118, 119]	Tc	1,27 [63]	Re	1,73 [63]
Fe	3,26–3,30 [62, 118, 119]	Ru	1,11–1,12 [63, 121]	Os	—
Co	2,18–2,26 [62, 118, 119]	Rh	0,30–0,33 [63, 121]	Ir	0,66 [63]
Ni	1,14 [62, 118]	Pd	0,68–0,70 [55, 63, 121]	Pt	1,10 [74]

ромагнитным и магнитные моменты атомов увеличиваются. При очень больших расстояниях атомы становятся свободными и их магнитные моменты соответствуют магнитным моментам свободных атомов. Например, для атомного провода Со при расстояниях, меньших 1,5 Å, спиновый магнитный момент атомов равен нулю, для межатомного расстояния 2,2 Å, соответствующего равновесной конфигурации провода, спиновый магнитный момент равен  $2,3 \mu_B$  [119], что меньше значения спинового магнитного момента  $3 \mu_B$  свободного атома Со.

Известно, что в низкоразмерных структурах имеется чётко выраженное направление, в котором физические свойства сильно отличаются от таковых в других направлениях. Поэтому именно в таких низкоразмерных структурах наиболее вероятно существование сильной магнитной анизотропии. Примером таких низкоразмерных систем являются линейные атомные провода, у которых есть два характерных направления: вдоль оси провода и поперёк его оси. В связи с этим рассмотрим анизотропию магнитных свойств атомных проводов.

Анизотропия спинового магнитного момента для атомов 3d-проводов пренебрежимо мала и разница проекций спинового момента на направление оси лёгкого и тяжёлого намагничивания равна  $0,001 \mu_B$  [122]. Отсутствие анизотропии спинового магнитного момента характерно и для атомов малых кластеров на поверхности [123]. В отличие от анизотропии спинового магнитного момента, анизотропия орбитального магнитного момента атомов 3d-металлов в проводах достаточно велика [122]. Это связано с тем, что для переходных металлов с d-подоболочкой, заполненной более чем на половину, проекция орбитального момента на ось лёгкого намагничивания, как правило, оказывается максимальной. Так, например, величины проекции орбитального момента на направление вдоль оси провода для Fe и Ni равны соответственно  $0,42 \mu_B$  и  $0,45 \mu_B$ , что в несколько раз больше величин проекции орбитального момента на направление, перпендикулярное оси провода,  $0,15 \mu_B$  и  $0,12 \mu_B$ . Для всех 3d-металлов, за исключением Ti, Mn и Со, ось лёгкого намагничивания совпадает с осью провода. Энергии магнитной анизотропии 2,65 и 5,19 мэВ на атом для атомных проводов Со и Fe [122] в несколько раз превышают значения энергии магнитной анизотропии для монослоёв Со и Fe на поверхности металлов 1,86 и 0,20 мэВ на атом [124]. Наибольшей энергией магнитной анизотропии обладают атомные провода Ni (11,44 мэВ на атом) [122]. Недавно было показано, что энергию магнитной анизотропии для атомных проводов Со можно увеличить от 2,65 до 140 мэВ на атом посредством перемешивания атомов Со с атомами Au [125]. Поэтому атомные Ni-проводы и смешанные СоAu-проводы представляют собой наиболее перспективные материалы для создания на их основе магнитных устройств памяти с высокой плотностью записи.

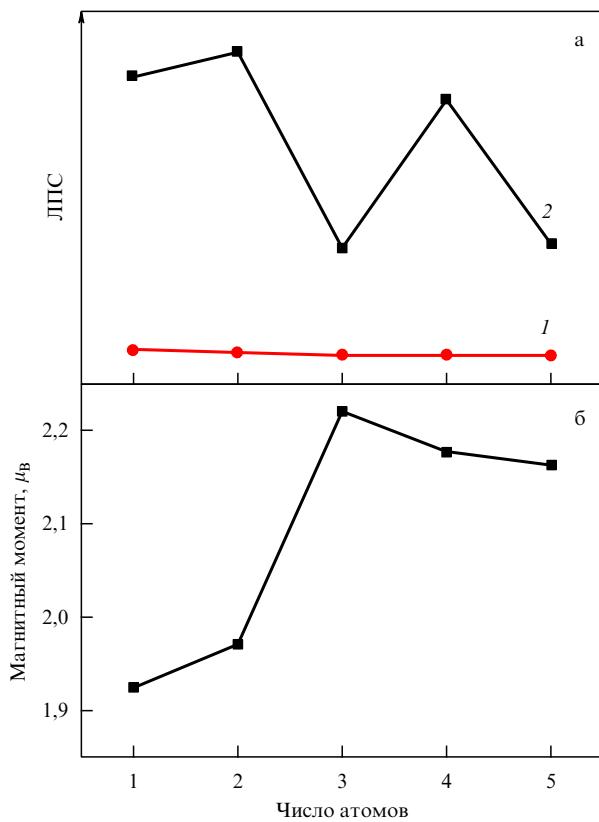
Однако атомный провод является слишком идеализированной одномерной системой, поскольку в действительности существует поверхность, которая влияет на свойства атомных структур. В работе [126] рассмотрены магнитные свойства атомных контактов, состоящих из атомов кобальта, расположенных между медными электродами. При изменении расстояния между электродами изменяются межатомные расстояния в контакте, при этом изменения расстояния между атомами кон-

такта в центре и между крайним атомом и электродом различны. Увеличение длины контакта в основном происходит за счёт возрастания расстояния между крайним атомом и электродом, в то время как увеличение расстояния между атомами контакта в центре незначительно.

Результаты расчётов [126] в рамках теории функционала электронной плотности показывают, что атомы около электродов обладают меньшим спиновым магнитным моментом, чем атомы в центре. Это объясняется тем, что координационное число атома возле электрода больше, чем у атома в центре. Взаимодействие между d-состояниями атома кобальта и sp-состояниями ближайших медных атомов электрода уменьшает спиновый магнитный момент. Эти атомы из-за увеличения гибридизации с атомами электродов более чувствительны к изменению расстояния между электродами. Спиновый магнитный момент атома вблизи электрода увеличивается сильнее, чем у атома в центре, в процессе растягивания атомного контакта. Подобные изменения длин связей и спиновых магнитных моментов свойственны и более длинным контактам. Длина связей атомов в центре составляет  $2,3 - 2,4 \text{ \AA}$ , расстояние между крайним атомом и электродом изменяется в пределах  $1,8 - 2,1 \text{ \AA}$ , а спиновые магнитные моменты равны  $2,2 \mu_B$  и  $1,8 - 2,0 \mu_B$  соответственно. Для сравнения, спиновый магнитный момент атomsа и атомов малых кластеров Со на поверхности Cu(100) равен  $1,8 \mu_B$ . Из вышесказанного следует, что атомы в контакте обладают большим спиновым магнитным моментом, чем на поверхности, и меньшим по сравнению с таковым для свободного атома.

Детальный анализ плотности состояний показывает сильное изменение электронных свойств магнитных атомных контактов при увеличении числа атомов в контакте [126]. Сравнение d-состояний для одноатомного контакта Со и центрального атома Со трёхатомного контакта показывает, что в обоих случаях d-состояния для электронов со спином вверх заполнены и плотности этих состояний практически идентичны. В то же время плотность состояний со спином вниз для кобальта находится на уровне Ферми, поэтому изменение плотности состояний в этом случае будет велико. Уменьшение взаимодействия центрального атома с атомами электродов и соседними атомами приводит к расщеплению плотности состояний со спином вниз на уровне Ферми для центрального атома трёхатомного контакта. Поэтому малейшее изменение структуры или межатомного расстояния может привести к значительному изменению плотности состояний со спином вниз.

Изменение плотности электронов со спином вниз и вверх на уровне Ферми для контактов кобальта с разной длиной показано на рис. 17а. Как видно, в основном изменяется плотность электронов со спином вниз, при чём изменение периодично. Для контактов с нечётным числом атомов плотность состояний имеет минимум, а с чётным числом — максимум, что связано с образованием димеров в контактах. Для нечётного числа атомов в середине находится атом, а для чётного — димер. Образование димеров приводит к изменению положения плотности состояний для электронов со спином вниз, что вызывает увеличение плотности состояний на уровне Ферми. Осцилляции плотности электронных состояний приводят не только к осцилляции проводимости атом-



**Рис. 17.** (а) Локальная плотность состояний для электронов со спином вниз (кривая 1) и спином вверх (кривая 2) на уровне Ферми центрального атома контакта, состоящего из 1–5 атомов кобальта. (б) Магнитный момент центрального атома контакта, состоящего из 1–5 атомов кобальта [126].

ных контактов, но и к изменению спиновых магнитных моментов на центральном атоме в интервале (1,9–2,2)  $\mu_B$  (рис. 17б).

## 6.2. Магнитные свойства атомных контактов 4d- и 5d-металлов

Так как теоретические и экспериментальные исследования показали, что немагнитные 4d- и 5d-металлы становятся магнитными, как свободные кластеры или малые кластеры на поверхности благородных металлов [127, 128], представляет интерес изучить магнитные свойства одномерных систем 4d- и 5d-металлов.

Магнетизм в 4d- и 5d-системах сильно зависит от таких характеристик, как симметрия, координационное число и межатомные расстояния. Примером может служить магнетизм в атомных контактах Pd. Кластер палладия на медной поверхности — немагнитный. Немагнитными будут и наноконтакты, однако при дальнейшем их растяжении образуется атомный контакт, атомы которого обладают магнитным моментом [55, 126, 129]. Также следует учесть тот факт, что из-за большой протяжённости 4d-волновых функций влияние атомных релаксаций на магнетизм 4d-систем намного больше, чем для 3d-систем.

Рассмотрим сначала бесконечную цепочку атомов Pd. В теоретической работе [129] впервые в рамках обобщённого градиентного приближения было показано, что при расстояниях между атомами в атомном проводе 2,3–3,4 Å спиновый магнитный момент атомов достигает

значения  $0,7 \mu_B$  и энергия ферромагнитного состояния на 12 мэВ на атом меньше энергии парамагнитного состояния [129]. Значения спиновых магнитных моментов в проводах для других 4d- и 5d-металлов представлены в табл. 3.

Однако наличие магнетизма в бесконечной палладиевой цепочке позднее было поставлено под сомнение, поскольку в рамках приближения локальной плотности наиболее энергетически выгодным является парамагнитное состояние [130]. Подобное различие в магнитных свойствах атомных палладиевых проводов связано с тем, что в рамках различных приближений получаются разные межатомные расстояния, соответствующие равновесной конфигурации системы. Так, в работах [53, 55] показано, что в рамках приближения локальной плотности равновесное межатомное расстояние в проводе равно 2,34 Å, а в рамках обобщённого градиентного приближения — 2,44 Å. Таким образом, различие в межатомных расстояниях приводит к тому, что в одном приближении провод является магнитным, а в другом — немагнитным [55].

В 4d- и 5d-металлических атомных проводах анизотропия спинового магнитного момента для атомов проводов, в отличие от таковой в 3d-металлических атомных проводах, становится существенной — разница спиновых магнитных моментов составляет  $0,2 \mu_B$  [63]. Проекция орбитального момента атомов провода на ось лёгкого намагничивания, как и в случае 3d-металлов, в несколько раз больше проекции орбитального момента на ось тяжёлого намагничивания. При этом энергия магнитной анизотропии атомных проводов 4d- и 5d-металлов на порядок выше, чем в случае 3d-металлов. Так, например, для Ru и Rh энергии магнитной анизотропии равны 12 и 7 мэВ на атом, а для Re и Ir — 60 и 11 мэВ на атом соответственно [63].

Продолжим обсуждение магнитных свойств палладиевых атомных контактов. В работах [55, 126] впервые были исследованы магнитные свойства атомных палладиевых контактов с учётом атомной релаксации. Спиновый магнитный момент центрального атома трёхатомного контакта равен  $0,3 \mu_B$  при расстоянии 2,5 Å между центральным и крайним атомами. Спиновый магнитный момент атомов, находящихся у поверхности, в три раза меньший, чем у центрального атома, равен  $0,1 \mu_B$ . Уменьшение магнитных моментов крайних атомов обусловлено взаимодействием с электродами.

Анализ распределения заряда в атомных контактах показывает, что существование магнитных моментов обусловлено sd-гибридизацией, которая резко уменьшает количество d-электронов вокруг атома палладия, подобное характерно и для свободных кластеров палладия [127].

Расчёты полной энергии для трёхатомных палладиевых контактов показывают, что разница между энергиями ферромагнитного и парамагнитного состояний составляет всего лишь +6 мэВ на атом в случае, когда контакт находится между медными электродами [126], и -3 мэВ на атом в случае, когда контакт находится между палладиевыми электродами [55]. Вследствие того что наноконтакты являются метастабильными системами, даже слабые структурные изменения, увеличение температуры или другие изменения в системе могут привести палладиевый контакт из немагнитного состояния в магнитное и наоборот. Увеличить разницу между энер-

гиями ферромагнитного и парамагнитного состояний и тем самым сделать магнитный контакт более стабильным можно введением примесей [64].

Что касается других металлов, то, например, для родия энергия ферромагнитного контакта на 67 мэВ на атом меньше, чем энергия парамагнитного контакта [126], т.е. разница значительно больше, чем в случае палладия. Магнитный момент на центральном атоме атомного контакта родия равен  $1,47 \mu_B$ . Для сравнения, в атомном проводе в случае отсутствия влияния электродов атомы имеют спиновый магнитный момент  $0,30 \mu_B$  (см. табл. 3). Магнитный момент атомов вблизи электродов уменьшается до  $0,38 \mu_B$ , что в четыре раза меньше момента центрального атома.

Отметим, что атомные релаксации и взаимодействие с электродами приводят к неоднородному распределению магнитных моментов в контакте, кроме того, магнитные свойства контактов в релаксированной геометрии [55, 126] кардинальным образом отличаются от таковых в идеализированных контактах [129].

## 7. Заключение

Анализ многочисленных экспериментальных данных, приведённых в настоящем обзоре, показал, что наиболее простым методом для формирования и визуализации атомных контактов является метод ПЭМ, а для исследования проводимости наиболее подходящей представляется техника механически управляемого разрыва. Однако при управляемом разрыве не все металлы хорошо формируют атомные контакты. Поэтому пока единственным возможным способом их создания с целью технического применения остаётся метод ПЭМ.

Основным методом моделирования формирования атомных контактов является метод молекулярной динамики, позволяющий проводить вычисления для ячеек с несколькими десятками тысяч атомов. Существенным недостатком этого метода является то, что он позволяет моделировать эволюцию наноконтакта длительностью не более чем 10 фс. Несмотря на широкое применение кинетического метода Монте-Карло для моделирования самоорганизацииnanoструктур на поверхности металлов, этот метод стал использоваться для исследования формирования атомных контактов только в последнее время. В первую очередь это связано с тем, что деформации в наноконтактах значительно больше, чем в nanoструктурах на поверхности металлов. Комплексное применение этих двух методов позволяет получать новые результаты: в частности, было показано, что механизмы формирования атомных контактов в случае растяжения наноконтакта и в случае эволюции тонкого перешейка между двух дырок различны.

В результате проведённых экспериментов и теоретических расчётов механических свойств наноконтактов установлено, что процесс растяжения контакта сопровождается последовательным формированием упругих и неупругих фаз. При этом в металлических атомных контактах межатомные расстояния могут быть значительно больше, чем расстояния между атомами в кристалле, а сила разрыва атомного контакта может в несколько раз превышать силу разрыва связи в кристалле.

В результате проведённого анализа в атомных контактах была установлена корреляция квантовых эффектов с механическими свойствами. Так, в частности, скач-

кообразная проводимость в наноконтактах обусловлена перестройкой атомной структуры. Причём характер таких переходов зависит от соотношения времени существования атомной конфигурации, времени перехода между атомными конфигурациями и времени измерения проводимости. При этом наблюдаются осцилляции проводимости, связанные с увеличением числа атомов в контакте и осцилляции плотности электронных состояний на уровне Ферми. В случае магнитных наноконтактов управлять проводимостью можно не только посредством изменения их длины, но и с помощью магнитного поля.

Энергия магнитной анизотропии в атомных контактах в несколько раз больше энергии магнитной анизотропии для монослоёв и малых кластеров на поверхности. Проводимость магнитных атомных контактов является спин-поляризованной со степенью спиновой поляризации, достигающей 45 %. Увеличить энергию магнитной анизотропии на порядок, а степень спиновой поляризации до 99 % можно, встраивая в контакт атомов в качестве примеси атомы других металлов или лёгких газов.

Дальнейшее развитие исследований атомных контактов требует существенного усовершенствования как экспериментальной техники, так и методов расчётов. Совершенствование техники изготовления наноконтактов требует разработки технологии создания контактов с полностью предсказуемым химическим составом. Наиболее перспективным путём для развития компьютерных методов исследования свойств атомных контактов является комплексное использование этих методов на суперкомпьютерах.

Уникальные свойства атомных контактов делают их перспективными для практического применения. Так, например, благодаря большой магнитной анизотропии атомные контакты являются перспективным материалом для создания магнитных устройств памяти с высокой плотностью записи. Атомные контакты с большой степенью спиновой поляризации могут быть использованы для создания спинового фильтра. А эффект анизотропного магнетосопротивления может быть применён при создании датчиков. Однако практическое применение атомных контактов ограничивается их довольно малой стабильностью. Поэтому увеличение времени жизни наноконтактов является одной из целей дальнейших исследований в этой области науки.

Авторы благодарят всех своих коллег по работе в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, особенно С.В. Колесникова, К.М. Цысарь и Е.М. Смелову. Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований (15-32-20560).

## Список литературы

- Игнатов А Н *Наноэлектроника. Состояние и перспективы развития* (М.: Флинта, 2012)
- Чаплыгин Ю А (Ред.) *Нанотехнологии в электронике* (М.: Техносфера, 2013)
- Paul W, Oliver D, Grüter P *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 8201 (2014)
- Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K *Nature* **395** 780 (1998)
- Agraït N, Rodrigo J G, Vieira S *Phys. Rev. B* **47** 12345(R) (1993)
- Costa-Krämer J L et al. *Phys. Rev. B* **55** 5416 (1997)
- Olesen L et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 2251 (1994)

8. Landman U et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 1362 (1996)
9. Kondo Y, Takayanagi K *Phys. Rev. Lett.* **79** 3455 (1997)
10. Brandbyge M et al. *Phys. Rev. B* **52** 8499 (1995)
11. Rubio G, Agraït N, Vieira S *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302 (1996)
12. Yanson A I et al. *Nature* **395** 783 (1998)
13. Costa-Krämer J L et al. *Surf. Sci.* **342** L1144 (1995)
14. Yanson A I, Yanson I K, van Ruitenbeek J M *Phys. Rev. Lett.* **84** 5832 (2000)
15. Agraït N, Yeyati A L, van Ruitenbeek J M *Phys. Rep.* **377** 81 (2003)
16. Rodrigues V, Fuhrer T, Ugarte D *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124 (2000)
17. Kizuka T et al. *Phys. Rev. B* **55** R7398 (1997)
18. Kondo Y, Takayanagi K *Science* **289** 606 (2000)
19. Lagos M J et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 149 (2009)
20. Marszalek P E et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 6282 (2000)
21. Kizuka T, Monna K *Phys. Rev. B* **80** 205406 (2009)
22. Sato F et al. *Appl. Phys. A* **81** 1527 (2005)
23. Klavsyuk A L et al. *Eur. Phys. J. B* **85** 331 (2012)
24. Pu Q et al. *J. Chem. Phys.* **126** 144707 (2007)
25. Rubio-Bollinger G et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 026101 (2001)
26. Dreher M et al. *Phys. Rev. B* **72** 075435 (2005)
27. Клавсюк А Л и др. *Письма в ЖЭТФ* **91** 169 (2010); Klavsyuk A L et al. *JETP Lett.* **91** 158 (2010)
28. Liu Y et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 6514 (2009)
29. Колесников С В, Клавсюк А Л, Салецкий А М *ФТТ* **55** 1834 (2013); Kolesnikov S V, Klavsyuk A L, Saletsky A M *Phys. Solid State* **55** 1950 (2013)
30. Kolesnikov S V et al. *Europhys. Lett.* **103** 48002 (2013)
31. Kizuka T *Phys. Rev. B* **77** 155401 (2008)
32. Rodrigues V et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 255501 (2007)
33. Rodrigues V et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 096801 (2003)
34. González J C et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 126103 (2004)
35. Sato F et al. *Phys. Rev. B* **74** 193401 (2006)
36. Takayuki O, Tokushi K *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 5180 (2015)
37. Rodrigues V et al. *Phys. Rev. B* **65** 153402 (2002)
38. Lagos M J et al. *Nanotechnology* **21** 485702 (2010)
39. Coura P Z et al. *Nano Lett.* **4** 1187 (2004)
40. Cleri F, Rosato V *Phys. Rev. B* **48** 22 (1993)
41. Ercolelli F, Parrinello M, Tosatti E *Philos. Mag. A* **58** 213 (1998)
42. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285 (1983)
43. Jagla E A, Tosatti E *Phys. Rev. B* **64** 205412 (2001)
44. Zhang J-M, Ma F, Xu K-W *Appl. Surf. Sci.* **229** 34 (2004)
45. Tavazza F, Levine L E, Chaka A M *J. Appl. Phys.* **106** 043522 (2009)
46. Koh A S J, Lee H-P *Nano Lett.* **6** 2260 (2006)
47. Клавсюк А Л и др. *ФТТ* **53** 2237 (2011); Klavsyuk A L et al. *Phys. Solid State* **53** 2356 (2011)
48. Gülsen O, Ercolelli F, Tosatti E *Phys. Rev. Lett.* **80** 3775 (1998)
49. Bahn S R, Jacobsen K W *Phys. Rev. Lett.* **87** 266101 (2001)
50. Smit R H M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 266102 (2001)
51. Barzilai S, Tavazza F, Levine L E *J. Phys. Condens. Matter* **25** 325303 (2013)
52. Thijssen W H A et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 026806 (2006)
53. Цысарь К М и др. *ФТТ* **52** 593 (2010); Tsysar K M et al. *Phys. Solid State* **52** 641 (2010)
54. Qi Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 256101 (2006)
55. Smelova E M et al. *Phys. Rev. B* **77** 033408 (2008)
56. Villarreal M A, Oviedo O A, Leiva E P M *J. Chem. Theory Comput.* **8** 1744 (2012)
57. Nakazumi T, Wada Y, Kiguchi M *Nanotechnology* **23** 405702 (2012)
58. Kolesnikov S V, Klavsyuk A L, Saletsky A M *Phys. Rev. B* **80** 245412 (2009)
59. Докукин С А и др. *ФТТ* **55** 1403 (2013); Dokukin S A et al. *Phys. Solid State* **55** 1505 (2013)
60. Колесников С В, Клавсюк А Л, Салецкий А М *Письма в ЖЭТФ* **89** 560 (2009); Kolesnikov S V, Klavsyuk A L, Saletsky A M *JETP Lett.* **89** 471 (2009)
61. Oshima Y, Kurui Y *Phys. Rev. B* **87** 081404(R) (2013)
62. Ataca C et al. *Phys. Rev. B* **77** 214413 (2008)
63. Tung J C, Guo G Y *Phys. Rev. B* **81** 094422 (2010)
64. Цысарь К М и др. *Письма в ЖЭТФ* **94** 246 (2011); Tsysar K M et al. *JETP Lett.* **94** 228 (2011)
65. Sánchez-Portal D et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 3884 (1999)
66. Bahn S R et al. *Phys. Rev. B* **66** 081405(R) (2002)
67. Legoa S B et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 076105 (2002)
68. Hasmy A et al. *Phys. Rev. B* **78** 115409 (2008)
69. Rodrigues V, Ugarte D *Phys. Rev. B* **63** 073405 (2001)
70. da Silva E Z, da Silva A J R, Fazzio A *Phys. Rev. Lett.* **87** 256102 (2001)
71. Smit R H M et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 076805 (2003)
72. Okamoto M, Takayanagi K *Phys. Rev. B* **60** 7808 (1999)
73. Смелова Е М и др. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, Астрономия* (1) 88 (2013); Smelova E M et al. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **68** 92 (2013)
74. Fernández-Rossier J et al. *Phys. Rev. B* **72** 224418 (2005)
75. Yu W, Madhukar A *Phys. Rev. Lett.* **79** 905 (1997)
76. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **69** 033302 (2004)
77. Masuda H, Kizuka T *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 045202 (2010)
78. Deb Nath S K, Kim S-G *J. Appl. Phys.* **112** 123522 (2012)
79. Mehrez H et al. *Phys. Rev. B* **55** R1981 (1997)
80. Lee Y J et al. *Phys. Rev. B* **69** 125409 (2004)
81. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **72** 153407 (2005)
82. Nilius N, Wallis T M, Ho W *Science* **297** 1853 (2002)
83. Czerner M et al. *Phys. Rev. B* **74** 115108 (2006)
84. Tan Z-Y et al. *J. Appl. Phys.* **114** 063711 (2013)
85. Smelova E M, Tsysar K M, Saletsky A M *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 8360 (2014)
86. Zheng X et al. *J. Appl. Phys.* **117** 043902 (2015)
87. Landauer R *Philos. Mag.* **21** 863 (1970)
88. Datta S *Quantum Transport: Atom to Transistor* (Cambridge: Univ. Press, 2005); Датта С *Квантовый транспорт от атома к транзистору* (М. – Ижевск: РХД, Инст. комп'ют. исслед., 2009)
89. Лесовик Г Б, Садовский И А *УФН* **181** 1041 (2011); Lesovik G B, Sadovskyy I A *Phys. Usp.* **54** 1007 (2011)
90. Todorov T N, Sutton A P *Phys. Rev. B* **54** R14234 (1996)
91. Kurui Y et al. *Phys. Rev. B* **79** 165414 (2009)
92. Pauly F et al. *Phys. Rev. B* **84** 195420 (2011)
93. Tsutsui M, Taniguchi M *J. Appl. Phys.* **113** 024303 (2013)
94. Dremov V V et al. *Phys. Low. Dim. Struct.* **11–12** 29 (1994)
95. Olesen L et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 2147 (1995)
96. Muller C J, van Ruitenbeek J M, de Jongh L J *Phys. Rev. Lett.* **69** 140 (1992)
97. Pascual J I et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 1852 (1993)
98. Klein H et al. *Nanotechnology* **23** 235707 (2012)
99. Untiedt C et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 206801 (2007)
100. Kröger J, Jensen H, Berndt R *New J. Phys.* **9** 153 (2007)
101. Huntington M D et al. *Phys. Rev. B* **78** 035442 (2008)
102. Marchenkov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 046802 (2007)
103. García-Suárez V M et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 256804 (2005)
104. Nielsen S K et al. *Phys. Rev. B* **67** 245411 (2003)
105. Дремов В В, Шаповал С Ю *Письма в ЖЭТФ* **61** 321 (1995); Dremov V V, Shapoval S Yu *JETP Lett.* **61** 336 (1995)
106. Untiedt C et al. *Phys. Rev. B* **69** 081401(R) (2004)
107. Diaz M, González A C *Physica B* **423** 45 (2013)
108. Jelinek P et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 046803 (2006)
109. Pascual J I et al. *Science* **267** 1793 (1995)
110. Barnett R N et al. *Nano Lett.* **4** 1845 (2004)
111. da Silva E Z et al. *Nanoscale Res. Lett.* **1** 91 (2006)
112. Sclauzero G, Dal Corso A, Smogunov A *Phys. Rev. B* **85** 165412 (2012)
113. Шелых И А и др. *ФТП* **36** 70 (2002); Shelykh I A et al. *Semiconductors* **36** 65 (2002)
114. Сабликов В А *ФТП* **47** 1476 (2013); Sablikov V A *Semiconductors* **47** 1465 (2013)
115. Velev J et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 127203 (2005)
116. Sokolov A et al. *Nature Nanotechnol.* **2** 171 (2007)
117. Lieb E, Mattis D *Phys. Rev.* **125** 164 (1962)
118. Tung J C, Guo G Y *Phys. Rev. B* **83** 144403 (2011)
119. Sargolaei M, Ataei S S *J. Phys. Condens. Matter* **23** 125301 (2011)
120. Singh P, Nautiyal T, Auluck S J *Appl. Phys.* **111** 093506 (2012)
121. Delin A, Tosatti E *J. Phys. Condens. Matter* **16** 8061 (2004)
122. Tung J C, Guo G Y *Phys. Rev. B* **76** 094413 (2007)
123. Клавсюк А Л, Колесников С В, Салецкий А М *Письма в ЖЭТФ* **99** 750 (2014); Klavsyuk A L, Kolesnikov S V, Saletsky A M *JETP Lett.* **99** 646 (2014)

- 
- 124. Lehnert A et al. *Phys. Rev. B* **82** 094409 (2010)
  - 125. Tsysar K M et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 043108 (2012)
  - 126. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **70** 195420 (2004)
  - 127. Moseler M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 2545 (2001)
  - 128. Shinohara T, Sato T, Taniyama T *Phys. Rev. Lett.* **91** 197201 (2003)
  - 129. Delin A, Tosatti E, Weht R *Phys. Rev. Lett.* **92** 057201 (2004)
  - 130. Alexandre S S et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 079701 (2006)

### Formation and properties of metallic atomic contacts

**A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky**

*Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie gory, 119991 Moscow, Russian Federation  
E-mail: klavsyuk@physics.msu.ru, sam@physics.msu.ru*

One of most topical and promising areas in present-day physics is the study of the physical properties of metallic few-atom contacts, which are attractive not only for their application prospects, but also because of their amenability to verification through theory-versus-experiment comparison. This review mainly focuses on theoretical approaches to understanding the formation processes and properties of metallic atomic contacts.

**Keywords:** metallic nanowires, metallic nanocontacts, quantum conductance, nanomagnetism, spintronics

PACS numbers: 73.63.Rt, **75.75.-c**, 81.07.Lk

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201510a.1009

Bibliography — 130 references

Received 23 June 2015, revised 15 July 2015

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **185** (10) 1009–1030 (2015)

*Physics – Uspekhi* **58** (10) (2015)