

**Universidade Estadual de Campinas**  
**Instituto de Física “Gleb Wataghin”**

**Tese de Doutorado**

**Efeitos do Arranjo Atômico na  
Condutância Quântica de Nanofios Metálicos**

**Varlei Rodrigues<sup>(I e II)</sup>**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte<sup>(I)</sup>**

**Banca Examinadora:**

**Prof Dr. Adalberto Fazzio**

**Prof Dr. Antonio José Roque da Silva**

**Prof Dr. Edison Zacarias da Silva**

**Prof Dr. Leandro Russovski Tessler**

<sup>(I)</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - CNPq/MCT

<sup>(II)</sup>Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) – UNICAMP

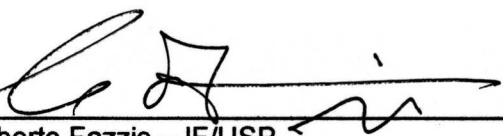


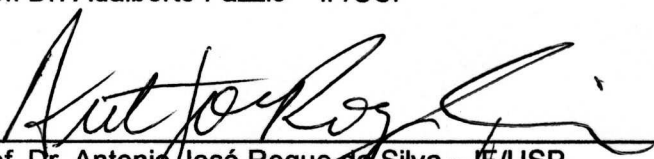
|                                                                                              |                         |                                                  |                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>UNICAMP | <b>Pós</b><br>GRADUAÇÃO | <b>Instituto<br/>de Física<br/>Gleb Wataghin</b> | C.P. 6165<br>CEP: 13083-970<br>Tel. (19) 788-5305<br>e-mail: <a href="mailto:secpos@ifi.unicamp.br">secpos@ifi.unicamp.br</a> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

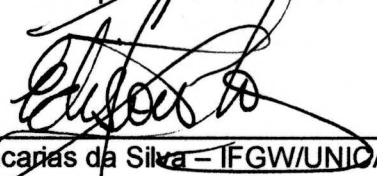
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **VARLEI RODRIGUES – RA 930859** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25/04/2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte (Orientador do Candidato) – LME/LNLS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adalberto Fazzio – IF/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva – IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – IFGW/UNICAMP

## **Agradecimentos**

Sou grato ao Prof. Dr. José A. Brum, Diretor-geral da Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron, pelo apoio às minhas atividades científicas.

Meus reconhecimentos ao Prof. Dr. Cylon E.T. Gonçalves da Silva, ao Prof. Dr. A. Ricardo D. Rodrigues e ao Prof. Dr. Aldo Craievich, que me receberam no laboratório no início de minhas atividades acadêmicas.

Agradeço também aos Profs. Dr. José A. Brum, Dr. Edson Zacarias da Silva, Antonio J. R. da Silva, Adalberto Fazzio e Douglas S. Galvão que tanto nós ajudaram com frutíferas discussões.

Ao Dr. Daniel Mario Ugarte, orientador deste trabalho, que não só contribuiu para minha formação profissional, como também para minha instrução pessoal, meus agradecimentos.

Meu reconhecimento à Paulo César, Jefferson Bettini e Sidnei Araujo (membros do LNLS) que tanto contribuíram para o desenvolvimento desta tese. E de maneira geral, agradeço a toda a equipe do LNLS pelo apoio.

À minha amiga Daniela, que sempre me apoiou e estimulou durante todo o doutorado, meus sinceros agradecimentos.

Finalmente, minha eterna gratidão aos meus pais e minha esposa Renata, dos quais, o apoio foi determinante para este trabalho.

Agradeço à FAPESP (Proc. 98/13501-6 e 96/12546-0) pelo suporte financeiro deste projeto.

## RESUMO

O estudo e controle de sistemas nanométricos têm atraído grande interesse devido aos novos efeitos neles observados. Estes fenômenos têm a sua principal origem no reduzido tamanho destas estruturas, onde o comportamento ondulatório da matéria torna-se preponderante. Um importante exemplo dos avanços nesta área é a possibilidade de se gerar fios metálicos com diâmetro da ordem do comprimento de onda dos elétrons de condução. Nestes casos, o condutor comporta-se como um guia de ondas, onde a condutância passa a ter um caráter discreto, variando em múltiplos inteiros de um quantum de condutância. Usualmente, estes NF's são gerados usando um procedimento bastante simples: duas superfícies metálicas são postas em contato e depois afastadas. Durante a separação, pontos de contato são alongados e afinados até o limite antes da quebra, quando são compostos de apenas alguns átomos. Simultaneamente a este processo, o transporte elétrico dos NF's é medido. Apesar da aparente simplicidade deste procedimento, ele oferece severas complicações na interpretação de seus resultados. As medidas de condutância são realizadas enquanto o arranjo atômico dos NF's é modificado, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas e estruturais variam simultaneamente durante o experimento. Isto dificulta o entendimento da contribuição de cada efeito no transporte elétrico observado. Nesta tese, o problema de correlacionar estrutura e condutância nestas medidas foi abordado sob dois pontos de vista. Primeiro, o arranjo atômico foi estudado usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução; segundo, um sistema de quebra mecanicamente controlada de junções em ultra alto vácuo foi empregado para examinar o comportamento do transporte elétrico nestes sistemas. Usando os resultados obtidos, modelos teóricos foram desenvolvidos para correlacionar os efeitos elétricos e estruturais. A análise do arranjo atômico dos NF's mostrou que eles são cristalinos e livres de defeitos nos estágios finais, antes da sua ruptura. Além disso, foi mostrado que não existe uma infinidade de possíveis tipos de arranjos atômicos adotados por NF's gerados por deformação mecânica. Por serem sistemas com poucos átomos ( $\sim 10$ -200), as orientações assumidas usualmente são aquelas que permitem o máximo empacotamento de átomos na seção transversal do fio e a sua forma é predominantemente determinada pela energia de superfície. Também foi mostrado que o número de possíveis estruturas adotadas pelo NF's é restrito, as quais podem ser interpretadas ou até previstas com o uso de regras simples já bem estabelecidas em cristalografia e física de nanopartículas. A partir destes dados, foram estabelecidos modelos que correlacionassem o comportamento da condutância destes sistemas e as suas estruturas. Em particular, para o caso de NF's de ouro foram feitas estimativas quanto ao comportamento esperado do transporte elétrico com base na geometria dos possíveis NF's. As previsões mostraram excelente acordo com os dados experimentais. Por outro lado, para a prata foram feitas estimativas usando uma aproximação semi-empírica, novamente com sucesso. Apesar das importantes diferenças entre as duas aproximações, deve ser enfatizado que elas tiveram êxito nas previsões porque as estruturas

dos fios foram consideradas nos cálculos. Brevemente, os estudos desenvolvidos mostraram que é imprescindível considerar o arranjo atômico para a interpretação, não só da condutância, mas também das propriedades mecânicas dos NF's metálicos. Estes resultados configuram importante estímulo para novos estudos teóricos e experimentais, fornecendo novas informações e ferramentas para o estudo de sistemas nanométricos.

## RESUMO

O estudo e controle de sistemas nanométricos têm atraído grande interesse devido aos novos efeitos neles observados. Estes fenômenos têm a sua principal origem no reduzido tamanho destas estruturas, onde o comportamento ondulatório da matéria torna-se preponderante. Um importante exemplo dos avanços nesta área é a possibilidade de se gerar fios metálicos com diâmetro da ordem do comprimento de onda dos elétrons de condução. Nestes casos, o condutor comporta-se como um guia de ondas, onde a condutância passa a ter um caráter discreto, variando em múltiplos inteiros de um quantum de condutância. Usualmente, estes NF's são gerados usando um procedimento bastante simples: duas superfícies metálicas são postas em contato e depois afastadas. Durante a separação, pontos de contato são alongados e afinados até o limite antes da quebra, quando são compostos de apenas alguns átomos. Simultaneamente a este processo, o transporte elétrico dos NF's é medido. Apesar da aparente simplicidade deste procedimento, ele oferece severas complicações na interpretação de seus resultados. As medidas de condutância são realizadas enquanto o arranjo atômico dos NF's é modificado, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas e estruturais variam simultaneamente durante o experimento. Isto dificulta o entendimento da contribuição de cada efeito no transporte elétrico observado. Nesta tese, o problema de correlacionar estrutura e condutância nestas medidas foi abordado sob dois pontos de vista. Primeiro, o arranjo atômico foi estudado usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução; segundo, um sistema de quebra mecanicamente controlada de junções em ultra alto vácuo foi empregado para examinar o comportamento do transporte elétrico nestes sistemas. Usando os resultados obtidos, modelos teóricos foram desenvolvidos para correlacionar os efeitos elétricos e estruturais. A análise do arranjo atômico dos NF's mostrou que eles são cristalinos e livres de defeitos nos estágios finais, antes da sua ruptura. Além disso, foi mostrado que não existe uma infinidade de possíveis tipos de arranjos atômicos adotados por NF's gerados por deformação mecânica. Por serem sistemas com poucos átomos ( $\sim 10$ -200), as orientações assumidas usualmente são aquelas que permitem o máximo empacotamento de átomos na seção transversal do fio e a sua forma é predominantemente determinada pela energia de superfície. Também foi mostrado que o número de possíveis estruturas adotadas pelo NF's é restrito, as quais podem ser interpretadas ou até previstas com o uso de regras simples já bem estabelecidas em cristalografia e física de nanopartículas. A partir destes dados, foram estabelecidos modelos que correlacionassem o comportamento da condutância destes sistemas e as suas estruturas. Em particular, para o caso de NF's de ouro foram feitas estimativas quanto ao comportamento esperado do transporte elétrico com base na geometria dos possíveis NF's. As previsões mostraram excelente acordo com os dados experimentais. Por outro lado, para a prata foram feitas estimativas usando uma aproximação semi-empírica, novamente com sucesso. Apesar das importantes diferenças entre as duas aproximações, deve ser enfatizado que elas tiveram êxito nas previsões porque as estruturas

dos fios foram consideradas nos cálculos. Brevemente, os estudos desenvolvidos mostraram que é imprescindível considerar o arranjo atômico para a interpretação, não só da condutância, mas também das propriedades mecânicas dos NF's metálicos. Estes resultados configuram importante estímulo para novos estudos teóricos e experimentais, fornecendo novas informações e ferramentas para o estudo de sistemas nanométricos.

# Índice

|                                                                                                                                             |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução .....</b>                                                                                                                  | <b>1</b>  |
| <b>2. Quantização da condutância .....</b>                                                                                                  | <b>4</b>  |
| 2.1. A quantização da condutância .....                                                                                                     | 4         |
| 2.2. Observação experimental da quantização da condutância .....                                                                            | 7         |
| 2.3. Resultados típicos dos experimentos e sua interpretação .....                                                                          | 9         |
| 2.4. Correlação entre arranjo atômico e condutância em NF's metálicos .....                                                                 | 11        |
| 2.5. Sumário .....                                                                                                                          | 13        |
| <b>3. Metodologia escolhida para o estudo de nanofios metálicos .....</b>                                                                   | <b>14</b> |
| 3.1. Quebra mecanicamente controlada de junções .....                                                                                       | 14        |
| 3.1.1. Publicação associada: "UHV Break Contact for Metal Nanowire Conductance Studies" .....                                               | 15        |
| 3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução .....                                                                          | 22        |
| 3.3. Cálculos teóricos .....                                                                                                                | 27        |
| 3.4. Sumário .....                                                                                                                          | 28        |
| <b>4. Geração de defeitos em nanofios metálicos .....</b>                                                                                   | <b>29</b> |
| 4.1. Comportamento mecânico de nanofios gerados por deformação de contatos .....                                                            | 29        |
| 4.2. Energia envolvida na formação de defeitos estendidos em NF's .....                                                                     | 30        |
| 4.3. Publicação associada: "Atomic Structure and Defect Generation in Pt Nanowires Produced by Mechanical Deformation" .....                | 32        |
| 4.4. Sumário .....                                                                                                                          | 36        |
| <b>5. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância em NF's Metálico .....</b>                                                             | <b>37</b> |
| 5.1. Arranjo Atômico e Condutância de NF's de Ouro .....                                                                                    | 37        |
| 5.1.1. Arranjo Atômico de NF's de Ouro .....                                                                                                | 38        |
| 5.1.2. Transporte elétrico em NF's de Ouro .....                                                                                            | 39        |
| 5.1.3. Correlação entre estrutura e condutância .....                                                                                       | 40        |
| 5.1.4. Publicação associada: "Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires" .....                             | 42        |
| 5.1.5. Conclusão Parcial - Ouro .....                                                                                                       | 47        |
| 5.2. Arranjo Atômico e Condutância em NF's de Prata .....                                                                                   | 47        |
| 5.2.1. Arranjo Atômico de NF's de Prata .....                                                                                               | 47        |
| 5.2.2. Transporte elétrico em NF's de Prata .....                                                                                           | 49        |
| 5.2.3. Correlação entre estrutura e condutância .....                                                                                       | 50        |
| 5.2.4. Publicação associada: "Quantum Conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties" ..... | 50        |
| 5.2.5 Conclusão Parcial – Prata. ....                                                                                                       | 55        |
| 5.3. Sumário .....                                                                                                                          | 55        |
| <b>6. Cadeias Suspensas de Átomos .....</b>                                                                                                 | <b>56</b> |
| 6.1. Observação em tempo real da formação de cadeias suspensas de átomos .....                                                              | 56        |
| 6.1.1. Publicação associada: "Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions" .....                               | 59        |
| 6.2. Origem das longas distâncias observadas nas cadeias suspensas de átomos .....                                                          | 60        |
| 6.2.1. Publicações associadas à "Origin of Anomalous Long Interatomic Distances in Suspended Gold Chains" .....                             | 66        |
| 6.3. Sumário .....                                                                                                                          | 71        |
| <b>7. Conclusões e Perspectivas ..</b>                                                                                                      | <b>72</b> |
| <b>Agradecimentos .....</b>                                                                                                                 | <b>75</b> |
| <b>Referências .....</b>                                                                                                                    | <b>76</b> |
| <b>Apêndice .....</b>                                                                                                                       | <b>81</b> |

# 1. Introdução

O estudo e controle de sistemas compostos por apenas alguns átomos têm atraído grande interesse devido aos novos efeitos neles observados. Estes fenômenos têm a sua principal origem no reduzido tamanho destas estruturas, onde o comportamento ondulatório da matéria torna-se preponderante.

Um importante exemplo dos avanços nesta área é a possibilidade de se gerar fios com dimensões laterais da ordem do comprimento de onda dos elétrons de condução [1-4]. Nestes casos, o condutor comporta-se como um guia de ondas, com canais de transmissão associados aos níveis de energia permitidos e o transporte elétrico passa a ter um caráter discreto [5,6]. Assim, a condutância ( $G$ ) passa a variar segundo a equação [5,6]:

$$G = nG_0 \quad G_0 = \frac{2e^2}{h} = \frac{1}{12,9} \frac{1}{k\Omega}$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $n$  é um inteiro que corresponde ao número de canais com energia menor que a energia do nível de Fermi,  $E_F$ , (canais ocupados). Este comportamento é chamado de quantização da condutância (QC) e  $G_0$  é o quantum de condutância.

A primeira observação da QC foi realizada em experimentos de transporte elétrico através de constrições feitas em gases de elétrons bidimensionais, gerados em heteroestruturas semicondutoras (detalhe na Fig. 1.1). Neste experimento, a largura da constrição era variada durante as medidas através de campos elétricos, o que alterava o número de canais que contribuíam para a condutância. As curvas de condutância dos nanocontatos apresentaram patamares separados por saltos múltiplos inteiros de  $G_0$  (Fig. 1.1) [7,8].

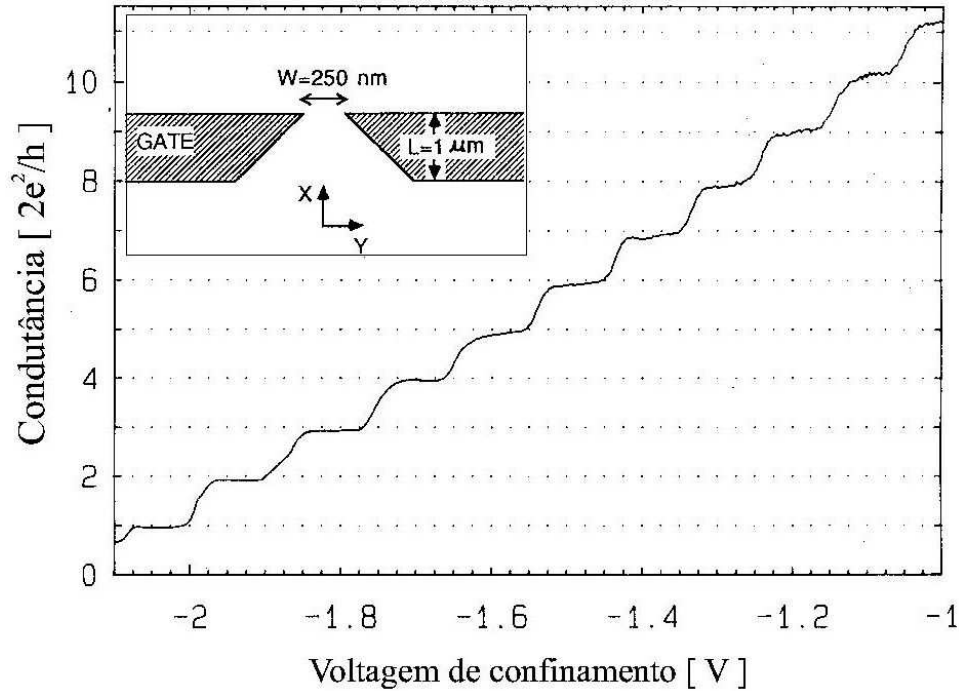


Figura 1.1. Curva de condutância medida em uma constricção feita em um gás de elétrons bidimensional gerado em uma heteroestrutura semicondutora. Na abcissa está a tensão que varia a largura do nanocontato. Podemos observar neste gráfico os patamares de condutância nos múltiplos de  $G_0$  e os saltos entre eles [7].

Mais recentemente, este fenômeno também foi observado em fios metálicos nanométricos (NF's - nanofios) [5]. Normalmente os NF's são gerados usando um procedimento bastante simples: duas superfícies metálicas são postas em contato e depois afastadas. Durante a separação, os contatos são alongados e afinados até o limite antes da quebra, quando são compostos de apenas alguns ou até um único átomo de diâmetro na menor região da constricção, Fig. 1.2. Ao longo deste processo, o transporte elétrico dos NF's apresenta comportamento similar ao obtido em constricções feitas em gases de elétrons bidimensionais, ou seja, patamares de condutância separados por saltos abruptos [5].

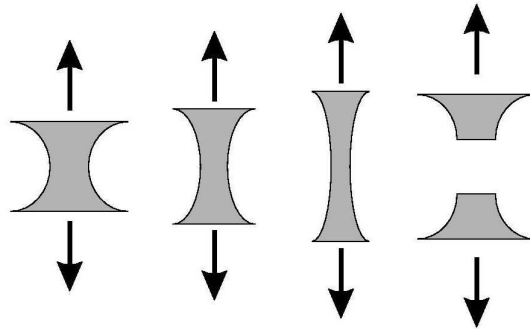


Figura 1.2. Esquema da geração de NF's metálicos através do esticamento de contatos macroscópicos.

Apesar da aparente simplicidade deste procedimento, ele oferece severas complicações na interpretação de seus resultados. As medidas de condutância são realizadas enquanto o arranjo atômico dos NF's é alterado, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas e estruturais variam simultaneamente durante o experimento. Isto dificulta o entendimento da contribuição de cada efeito no transporte elétrico observado [4].

A principal proposta deste trabalho é mostrar que o conhecimento preciso do arranjo atômico adotado pelos NF's gerados por deformação mecânica é fundamental para a interpretação do comportamento de seu transporte elétrico. Para isto, o problema foi abordado sob dois pontos de vista; primeiro, o arranjo atômico foi estudado usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - "high resolution transmission electron microscope"); segundo, um sistema de quebra mecanicamente controlada de junções em ultra alto vácuo (UHV MCBJ - "ultra high vacuum mechanically controllable break junction") foi empregado para examinar o comportamento do transporte elétrico nestes sistemas. Usando os resultados obtidos, modelos teóricos foram desenvolvidos para correlacionar os efeitos elétricos e estruturais.

Este manuscrito foi escrito segundo a filosofia de uma tese de artigos, onde os materiais publicados fazem parte do texto. Brevemente, no capítulo 2 são descritos o efeito da quantização da condutância, sua observação experimental e alguns resultados publicados, relevantes para o desenvolvimento desta tese. Entre eles, deve-se destacar a descoberta de NF's com diâmetro de um átomo, ou cadeias de átomos suspensos (ATC's) [1-3]. O capítulo 3 apresenta a metodologia empregada nos estudos desenvolvidos. A cristalinidade e a formação de defeito em NF's é discutida no capítulo 4. O estudo detalhado do arranjo atômico adotado pelos NF's e a sua correlação com o comportamento da condutância é apresentado no capítulo 5. Algumas propriedades interessantes de ATC's são apresentadas no capítulo 6. O capítulo 7 corresponde às conclusões e perspectivas, respectivamente. As publicações que não compõem nenhum dos capítulos estão anexados no apêndice 1.



## 2. Quantização da condutância em nanofios metálicos

Neste capítulo são apresentados o fenômeno da quantização da condutância e os problemas associados à sua interpretação. A seção 2.1 apresenta uma breve descrição do efeito da quantização da condutância. Os métodos experimentais usualmente empregados para o estudo deste efeito são descritos na seção 2.2 e os resultados obtidos e a maneira como são interpretados são mostrados na seção 2.3. Nesta última seção são discutidas as principais questões que motivaram o desenvolvimento dos trabalhos. Na seção 2.4 são mostrados resumidamente os principais resultados e conceitos que foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese. A seção 2.5 apresenta um sumário.

### 2.1. A quantização da condutância

A condutância é definida como a razão entre a corrente obtida em um condutor e a tensão aplicada para produzi-la [1], Fig. 2.1. Usualmente, esta propriedade é representada pela resistência do condutor, que é o inverso da condutância ( $R = 1/G$ ):

$$G = I/V$$

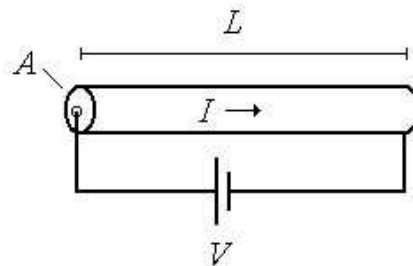


Figura 2.1. Fio metálico de seção transversal uniforme, com área  $A$ , e comprimento  $L$ . A diferença de potencial  $V$  provoca a corrente  $I$ .

Nos casos mais simples, quando o condutor é macroscópico e metálico, a condutividade segue a lei de Ohm, onde  $G$  é uma constante [1].

Para entender a importância do estudo da condutividade em sistemas de tamanho nanométrico é interessante considerar os principais fatores que influenciam a condutância em fios macroscópicos: a) o material de que é feito; e b) a sua geometria. Esta relação pode ser ilustrada com um exemplo bastante simples: um fio cilíndrico (Fig. 2.1) de área de seção transversal  $A$  e comprimento  $L$ . Intuitivamente devemos esperar que a condutância aumente com  $A$  mas que diminua quando  $L$  aumentar. Estas previsões concordam com as observações experimentais e são representadas matematicamente como:

$$G = \sigma(A/L)$$

onde  $\sigma$  é uma constante característica do material, denominada condutividade elétrica [1].

Deste simples exemplo podemos concluir que  $G$  depende fortemente da geometria e do material de que é feito o condutor. Isto ocorre porque a resistência à passagem de corrente é principalmente devida ao espalhamento que os elétrons sofrem ao longo do condutor [1].

Quando o condutor tem o seu tamanho reduzido para valores da ordem do nanômetro, uma importante característica do sistema deve ser apreciada, é o comprimento de onda dos elétrons de condução ( $\lambda_{el\acute{e}tron} \sim$  nanômetros para metais como Au, Cu entre outros) [2]. Quando o diâmetro do fio ( $\phi$ ) é da ordem do  $\lambda_{el\acute{e}tron}$ , efeitos quânticos tornam-se preponderantes e, neste caso, a condução de elétrons ocorre analogamente ao transporte de ondas eletromagnéticas em guias de ondas. Devido a um efeito de confinamento ( $\phi \sim \lambda_{el\acute{e}tron}$ ), ocorre a discretização do momento transversal permitido para os elétrons de condução, gerando canais de condução, equivalentes aos modos de um guia de ondas [3,4].

A condutância do NF pode ser estimada aproximando-se cada um dos canais como um fio unidimensional ideal. Sabendo que a condutância é dada por:

$$G = I/V$$

podemos escrever  $I = n_e e v_F$ , onde  $n_e$  é o número de elétrons que passam pelo condutor por unidade de tempo,  $e$  é a carga do elétron e  $v_F$  é a velocidade dos elétrons de condução. O número de elétrons  $n_e$  pode ser escrito como  $[2/(\hbar v_F)] [eV]$  onde  $[2/(\hbar v_F)]$  é a densidade de estados para sistemas unidimensionais com degenerescência de spin (o fator multiplicativo 2) e  $[eV]$  é aproximadamente a variação na energia dos elétrons que compõem a corrente. Portanto:

$$G = I/V = n_e e v_F / V = [2/(\hbar v_F)] [eV] e v_F / V$$

$$G = 2e^2/\hbar.$$

Entretanto, nenhum efeito de espalhamento foi considerado nesta equação, o que pode ser computado pela introdução de um termo de probabilidade de transmissão ( $T_i$ ) para cada canal ( $i$ ).

$$G_i = (2e^2/h) T_i$$

Supondo que os canais sejam totalmente independentes uns dos outros, a condutância total será dada pela somatória da contribuição de todos os canais.

$$G = (2e^2/h) \sum_i T_i$$

Os canais que podem contribuir para o transporte elétrico (serem ocupados) são aqueles cuja energia é menor que a energia do nível de Fermi ( $E_F$ ). Neste caso, podemos concluir que se a energia do canal é maior que  $E_F$ , então ele está desocupado, ou seja,  $T_i = 0$ .

A probabilidade de transmissão dos canais ocupados é estimado considerando que estes condutores têm comprimento muito menor que o livre caminho médio dos elétrons ( $\lambda_{lcm}$ ), ou seja, são menores que a distância média percorrida entre um espalhamento e outro [4]. Sistemas com esta característica são usualmente denominados de balísticos [4]. Nesta situação, os elétrons podem, em média, passar através do condutor sem sofrer espalhamento, portanto, podemos aproximar a probabilidade de transmissão para os canais ocupados como:  $T_i \sim 1$ . Neste caso, a condutância pode ser escrita como:

$$G = nG_0$$

onde

$$G_0 = 2e^2/h (= 1/(12.9 \text{ k}\Omega))$$

é o quantum de condutância e  $n$  é um inteiro igual ao número de canais ocupados.

Resumidamente, em um condutor com dimensões de seção transversal  $\sim \lambda_{el\acute{e}tron}$  e comprimento  $\ll \lambda_{lcm}$ , o valor da condutância é dado por um múltiplo inteiro de  $G_0$ , configurando um caso de quantização. É importante notar que  $G_0$  corresponde a um valor de resistência de fácil observação (12,9 k $\Omega$ ). Além disso, o quantum de condutância é independente do material, sendo dado unicamente por constantes universais.

Na próxima seção são apresentadas as técnicas experimentais usualmente empregadas para a observação da condutância em NF's metálicos.

## 2.2. Observação experimental da quantização da condutância

Como mostrado na seção anterior, a observação da QC deve ocorrer em condutores com diâmetro da ordem de  $\lambda_{el\acute{e}tron}$  e com comprimento  $\ll \lambda_{lcm}$ . Para o caso dos metais,  $\lambda_{el\acute{e}tron}$  é da ordem de alguns décimos de nanômetros, enquanto que a distância entre primeiros vizinhos é desta mesma ordem. Além disso,  $\lambda_{lcm}$  é usualmente algumas dezenas de nanômetros. Isto implica que o NF deve ter alguns átomos de diâmetro e também alguns átomos de comprimento. Infelizmente, no atual estágio do conhecimento não é possível fazer de forma controlada uma estrutura com estas especificações. Contudo, NF's metálicos têm sido gerados de uma maneira bastante simples e criativa: duas superfícies metálicas são colocadas em contato e subsequientemente separadas de forma controlada. Devido ao alongamento do contato, uma ponte metálica se forma entre as superfícies, a qual se afina continuamente. Próximo ao momento da ruptura do contato, o fio gerado é composto por apenas alguns ou um único átomo.

As medidas de condutância são realizadas simultaneamente ao processo de deformação do NF. Devido à redução da seção transversal a energia dos canais se altera e a separação entre os canais aumenta, diminuindo o número de canais abaixo do nível de Fermi, em outras palavras, reduzindo o número de canais ocupados [4]. Este processo se reflete nas medidas de transporte elétrico como uma redução no valor da condutância em forma de saltos abruptos de  $\sim G_0$ , conforme esquematizado na Fig. 2.2.

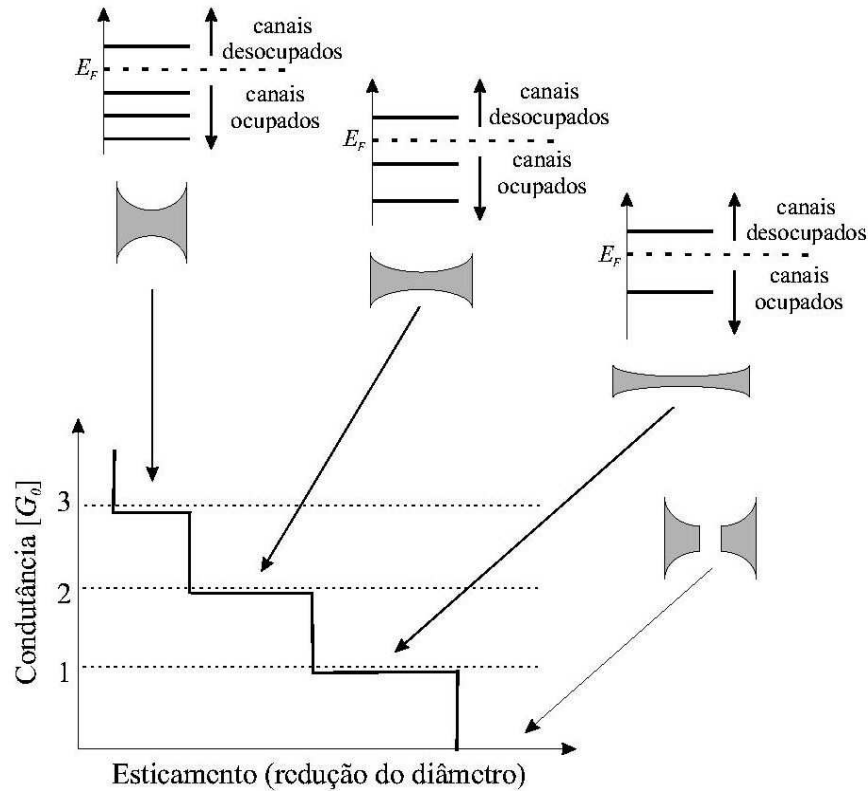


Figura 2.2. Comportamento da condutância em função da redução da seção transversal do NF. Diminuindo a área do NF, o número de canais ocupados diminui e o valor da condutância é reduzido em saltos abruptos de  $\sim G_0$ .

Diversas montagens experimentais têm sido usadas para gerar NF's, dentre elas, duas se destacam [3]: microscópio de varredura de efeito túnel (STM – “scanning tunneling microscope”) e quebra mecanicamente controlada de junções.

Os experimentos usando STM consistem em pressionar sua ponta de prova (metálica) contra uma amostra (metálica), fazendo com que ela se ligue aos átomos do substrato. Quando a ponta é afastada se formam fios nanométricos, Fig. 2.3. Estes NF's são esticados ou comprimidos, mudando a sua seção transversal e provocando a ocupação/desocupação dos canais [3]. Estes experimentos têm sido realizados em uma variedade de condições, tais como baixa e alta temperatura, no vácuo e no ar.

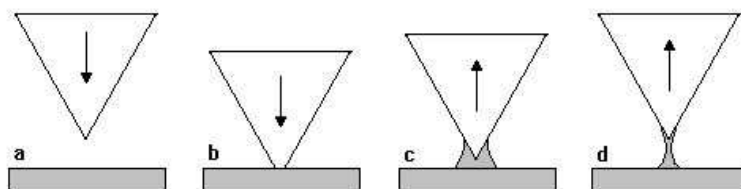


Figura 2.3. (a,b) Um NF metálico é gerado pela compressão da ponta do STM sobre um substrato de metal, e o subsequente afastamento (c). (d) O NF é deformado afastando/aproximando a ponta do substrato.

No MCBJ, um filamento do material de interesse é preso por dois pontos a um substrato flexível, Fig. 2.4. Depois o fio é fragilizado por um pequeno corte (sem romper o fio) entre as regiões de fixação. Pela aplicação de uma força mecânica externa o substrato é curvado, quebrando o fio e gerando duas superfícies limpas. Subsequentemente, as partes separadas são reaproximadas, criando um NF cuja seção transversal pode ser variada pela aproximação/afastamento dos eletrodos, controlando a curvatura do substrato [3].

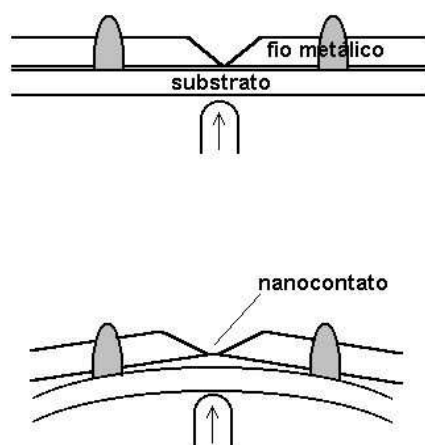


Figura 2.4. Esquema de funcionamento de um MCBJ. O substrato onde está fixado um fio da amostra é curvado, fazendo com que o fio se quebre em um lugar previamente fragilizado. Após a quebra as partes separadas são reaproximadas, formando um nanocontato.

Nos dois experimentos, a quantização da condutância tem sido observada pela indução da ocupação/desocupação de canais de condução em NF's que são gerados e

destruídos ao longo do processo. Isto implica que não é possível mais que uma medida de uma curva de condutância em um mesmo NF. Além disso, não é possível reproduzir o NF porque no método de geração não se tem controle sobre a estrutura adotada por ele (orientação cristalina do ponto de formação) e nem sobre a sua evolução (direção de alongamento). Por isso, métodos estatísticos de análise foram implementados para a interpretação das observações da QC, as quais são apresentadas na próxima seção.

### 2.3. Resultados típicos dos experimentos e sua interpretação

As medidas da condutância em NF's metálicos têm sido feitas em nanocontatos onde variamos a sua seção transversal, que em nosso caso são monitoradas em função do tempo. Devido à quantização, as curvas de condutância apresentam patamares aproximadamente localizados nos múltiplos inteiros de  $G_0$  e separados por saltos abruptos, que ocorrem quando há ocupação/desocupação de canais. A Fig. 2.5(a) mostra alguns exemplos de medidas para NF's de ouro.

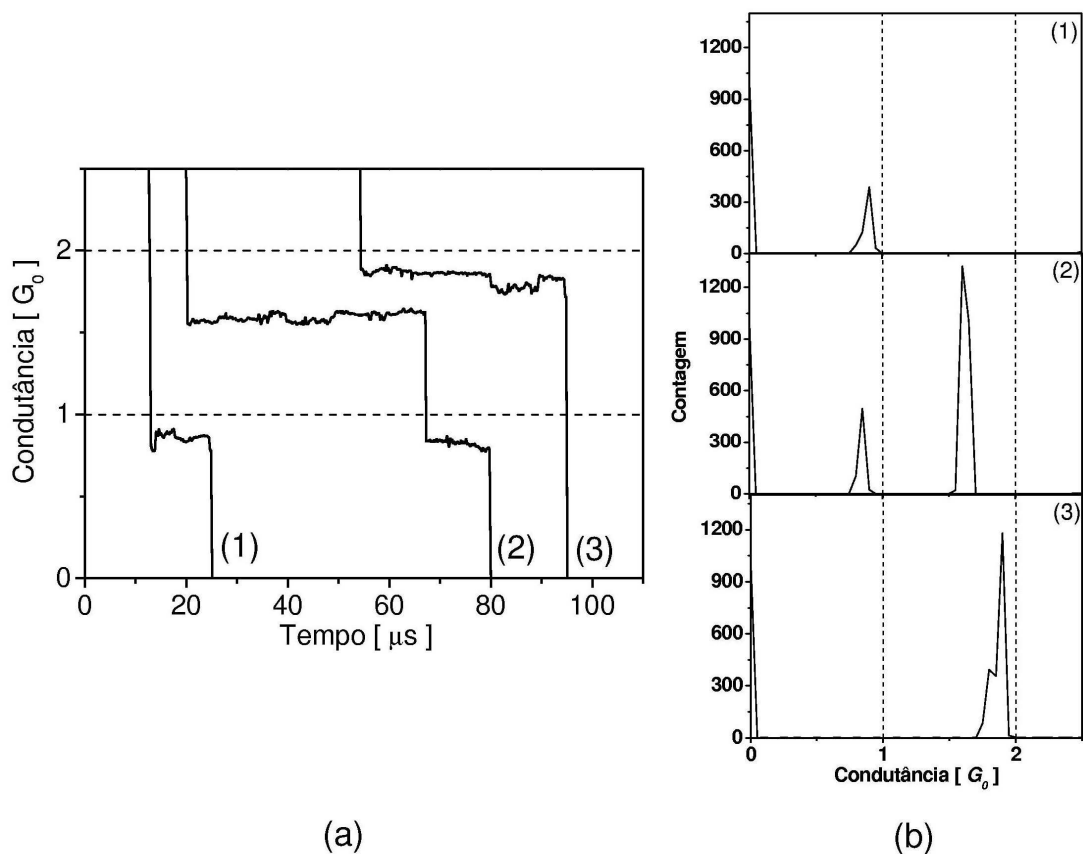


Figura 2.5. (a) Curvas de condutância obtidas em uma mesma amostra. Note que cada curva apresenta um perfil diferente, mas todas mostram patamares separados por saltos abruptos. (b) Histograma da condutância de cada uma das curvas mostradas em (a), denotadas por (1), (2) e (3). Nesta representação, um patamar aparece na forma de um pico.

Como pode ser observado na Fig. 2.5(a), NF's gerados por alongamento de contatos apresentam curvas de condutância de perfil diferentes (não similares), apesar de mostrarem patamares separados por saltos abruptos da ordem de  $G_0$ , caracterizando um fenômeno quantizado [3-11]. Isto ocorre porque cada medida corresponde a um novo NF, que não tem necessariamente o mesmo arranjo atômico ou a mesma evolução estrutural, portanto é esperado que elas sejam diferentes.

A solução geralmente empregada para analisar um conjunto de curvas com perfis diferentes é o uso de técnicas estatísticas [3, 4, 11]. Curvas obtidas em condições idênticas (medidas consecutivas – denominada: série) são convertidas em curvas do tipo histograma, onde são representadas as contagens do número de vezes que um determinado valor de condutância foi medido (ver Fig 2.5(b)). Assim um patamar passa a ser representado por um pico de contagem. Em seguida, todos os histogramas são adicionados, gerando um histograma denominado global, onde se observam picos de contagem para valores de condutância próximos dos múltiplos inteiros de  $G_0$ , Fig. 2.6. Isto tem sido interpretado por alguns autores como prova da quantização da condutância nestes sistemas [3, 4, 11].

Este tipo de análise não permite a interpretação das curvas de condutância individualmente, as quais apresentam desvios dos valores idealmente esperados, como patamares intermediários ou subestruturas [12] (ver Fig. 2.5). Do mesmo modo, este procedimento não permite o estudo da influência do arranjo estrutural no comportamento da condutância destes sistemas. Nesta direção, somente alguns trabalhos experimentais têm sido realizados [8, 13-16] e as principais fontes de informação ainda são as simulações de dinâmica molecular [4, 5, 7, 17-22].

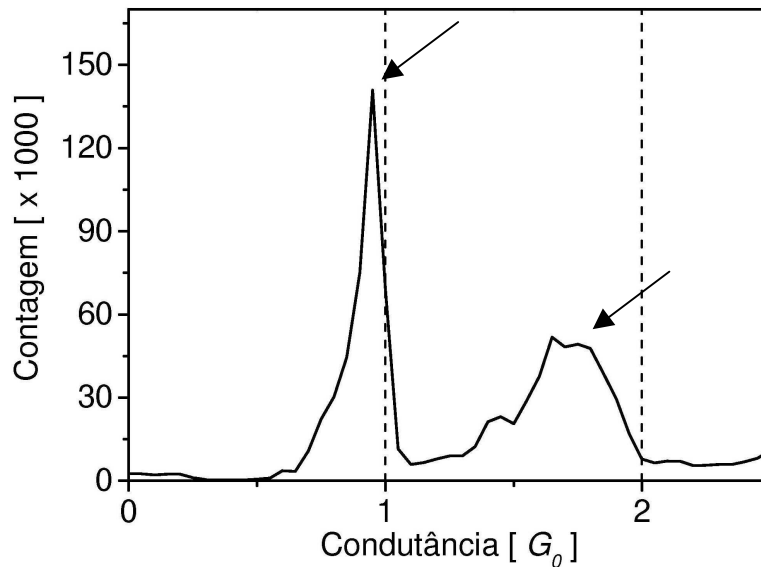


Figura 2.6. Histograma global de uma série de 500 medidas. Os picos próximos dos múltiplos inteiros de  $G_0$  estão indicados por setas

Brevemente, devido à metodologia de estudo do transporte elétrico em NF's metálicos, as informações estruturais são perdidas. Algumas tentativas de correlacionar o arranjo atômico e a condutância têm sido feitas e são apresentadas na seção 2.4.

## 2.4. Correlação entre arranjo atômico e condutância em NF's metálicos

O estudo do transporte elétrico em NF's metálicos tem sido usualmente realizado com técnicas onde informações sobre o arranjo atômico dos NF's não eram acessíveis [3-11] ou, em alguns casos, eram inferidas indiretamente [23-25], sendo a grande maioria das informações estruturais obtidas teoricamente [4, 5, 7, 17-22].

A maioria dos trabalhos teóricos realizados tratam o problema em duas etapas. Inicialmente a estrutura é estudada com técnicas de simulação, usando vários graus de complexidade. A estimativa da condutância é então feita usando a aproximação de elétrons livres, onde o potencial de confinamento é determinado pelo perfil do arranjo atômico obtido nas simulações [4, 5, 19]. A vantagem de usar aproximação de elétrons livres é a sua transparência e simplicidade, contudo, este método somente descreve efeitos causados pela redução do tamanho do sistema, não considerando efeitos causados pelo arranjo atômico ou diferenças entre elementos químicos.

A primeira correlação experimental direta entre comportamento mecânico e condutância foi obtida em um experimento realizado por Rubio *et al.* [8], onde um STM foi adaptado em um microscópio de força atômica (detalhe da Fig. 2.7). Nele eram realizadas medidas simultâneas de condutância e da variação da força enquanto os NF's eram gerados e esticados.

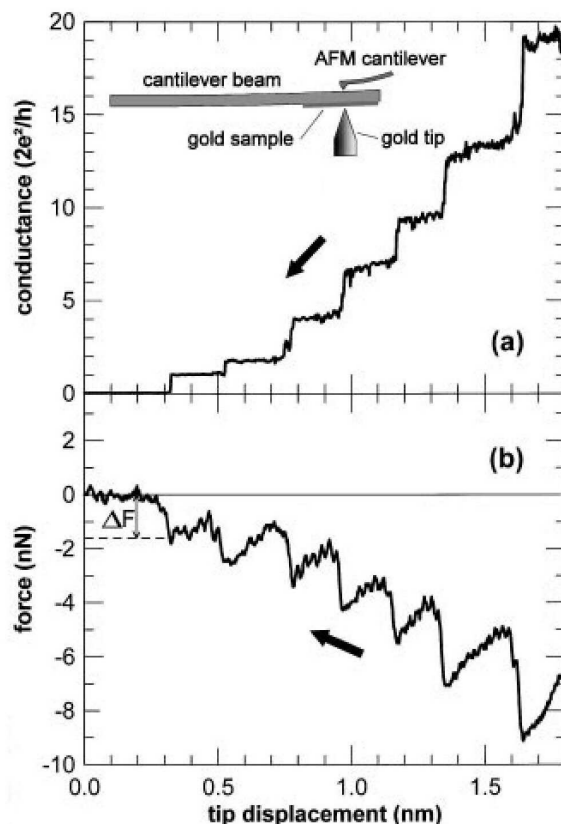


Figura 2.7. Medida simultânea da variação da condutância (a) e da força (b) durante a deformação de um NF de ouro, realizada por Rubio *et al.* [8]. No detalhe o arranjo experimental.

A Fig. 2.7 reproduz o principal resultado deste trabalho. A força medida mostra uma sequência de estágios de deformação elástica separados por relaxações abruptas, indicando uma reestruturação atômica. A condutância mostra saltos abruptos entre patamares, simultaneamente aos rearranjos atômicos. Também foi mostrado que a força necessária para romper o NF em seu último estágio é 20 vezes maior que o máximo valor que um contato macroscópico pode suportar. Este valor é compatível com estimativas para sistemas livres de deslocções.

A principal conclusão deste trabalho foi à observação que os saltos na condutância ocorrem simultaneamente aos rearranjos atômicos do NF's. Isto indica a importância de se estudar em detalhe a influência da estrutura adotada pelos NF's no comportamento do transporte elétrico.

A primeira correlação direta entre estrutura e condutância foi obtida usando HRTEM [16]. Neste experimento foi montado um porta amostra especial, onde um STM foi implementado, o que permitiu gerar um NF, obter imagens com resolução atômica de sua estrutura e simultaneamente medir a sua condutância. A Fig. 2.8 mostra imagens de um NF afinando continuamente, até o seu rompimento.

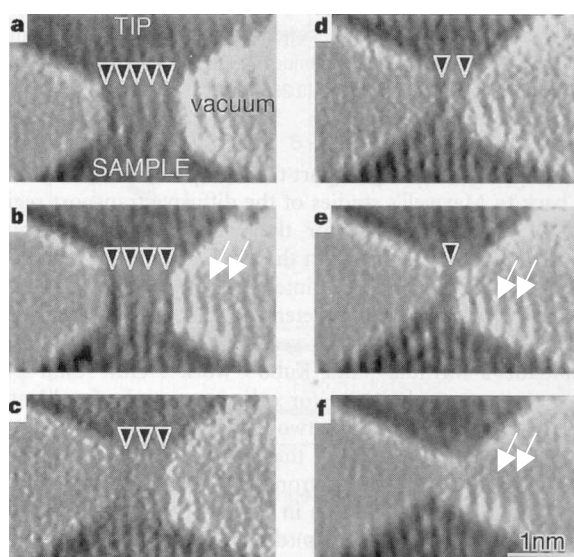


Figura 2.8. Sequência de imagens de resolução atômica obtidas por Ohnishi *et al* [16] de um NF em processo de rompimento. As setas indicam a posição das colunas atômicas (linhas pretas) desaparecendo continuamente, de (a) para (e). Em (e) uma cadeia de átomos suspensos é formado e em (f) ela se rompe. As setas brancas indicam a ocorrência de linhas paralelas às linhas atômicas. Elas são na verdade artefatos na formação da imagem devido à interferência entre os elétrons.

Neste experimento foi observada pela primeira vez a existência de cadeias de átomos suspensos de ouro. Nestas cadeias, as distância interatômicas eram de  $\sim 0.36$  nm, muito maior que a distância de primeiros vizinhos nos sólidos macroscópicos (0.29 nm). Do ponto de vista do transporte, foi mostrado de forma direta que o contato de um único átomo é responsável pelo transporte elétrico de  $1 G_0$ , em concordância com previsões teóricas [18, 22, 26].

Esta informação representa um grande avanço no estudo da condutância em NF's metálicos, contudo, ela se refere à somente uma parte do problema, correlacionando a última estrutura possível antes da ruptura do contato e o menor estado de condutância acessível.

## 2.5. Sumário

A quantização da condutância tem sua origem no confinamento transversal dos elétrons de condução em contatos nanométricos. Como ocorre em guias de ondas, os NF's exibem canais de condução discretos. Este efeito tem sido observado em NF's gerados usando um procedimento conceitualmente simples: superfícies metálicas são postas em contato e então separadas controladamente para formar um contato pontual. Medidas de condutância realizadas durante este processo apresentam patamares separados por saltos de  $\sim G_0$ .

Apesar de sua aparente simplicidade, a interpretação deste efeito ainda apresenta questões abertas [27], as quais têm a sua principal origem no procedimento experimental empregado. As medidas de condutância são feitas enquanto os NF's são deformados, portanto as propriedades elétricas e o arranjo atômico mudam simultaneamente, dificultando a interpretação dos dados.

A proposta deste trabalho é correlacionar o arranjo atômico adotado pelo NF e a sua condutância, para isto medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e de quebra mecanicamente controlada de junções foram realizadas, além da utilização de alguns cálculos teóricos para a interpretação dos dados experimentais. Estas técnicas e metodologias são apresentadas brevemente no capítulo 3.

Os estudos realizados nesta tese abrangem:

- i) mecanismos de formação de defeitos e sua influência no transporte elétrico em NF's metálicos (capítulo 4);
- ii) o arranjo atômico adotado pelos NF's e a sua correlação com comportamento observado na condutância destes sistemas (capítulo 5);
- iii) estudo das intrigantes cadeias suspensas de átomos e suas propriedades, principalmente as distâncias interatômicas medidas (capítulo 6).

### 3. Metodologia escolhida para o estudo de nanofios metálicos

A proposta desta tese é o estudo do transporte elétrico em contatos metálicos nanométricos e a sua correlação com o arranjo atômico adotado. O estudo experimental realizado envolveu duas técnicas independentes, cada uma dedicada a um aspecto particular do problema. A condutância foi medida usando um sistema de quebra mecanicamente controlado de junções [1] e as imagens da estrutura foram adquiridas usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução; estas técnicas são discutidas em detalhes nas seções 3.1 e 3.2, respectivamente.

Para a análise e interpretação dos dados experimentais, várias aproximações teóricas foram usadas, conforme a sua adequação ao problema (seção 3.3): “Embedded Atom Method” (EAM) [2]; “extended Hückel theory” (EHT) [3-5]; e simulações *ab initio* usando os pacotes de programas DMOL [6-8] e TITAN [9, 10], ambos baseados na aproximação de densidade local.

#### 3.1. Quebra mecanicamente controlada de junções

O estudo da condutância em NF's metálicos é usualmente realizado em contatos nanométricos gerados a partir do contato de duas superfícies e a sua subsequente separação. Nos últimos estágios antes da sua ruptura é possível estudar o transporte de elétrons de NF's.

Nesta tese optamos pelo uso do sistema de quebra de junções [2], onde um filamento do material de interesse é preso por dois pontos a um substrato flexível e fragilizado por um pequeno corte (sem romper o fio). Pela aplicação de uma força mecânica externa, o substrato é curvado, quebrando o fio. Subsequentemente, as partes

separadas são reaproximadas controladamente, criando um NF, cuja estrutura pode ser variada pelo controle da aproximação/afastamento dos eletrodos. Esta técnica oferece diversas vantagens em relações ao STM, dentre as quais podemos destacar que a montagem requer somente um sistema de movimento linear. Além disso, o movimento sendo transmitido através do curvamento de um substrato equivale à existência de um mecanismo de redução e absorção das vibrações mecânicas altamente eficientes.

Entretanto, a principal vantagem desta montagem é que toda operação, desde a quebra inicial do fio, ocorre em ultra alto vácuo (UHV-MCBJ), portanto, as superfícies usadas para obter os NF's são geradas em ambiente extremamente limpo. Este fato permite realizar experimentos confiáveis, considerando que a ocorrência de um único átomo de contaminação pode influenciar de forma significativa as propriedades de um contato composto por um/alguns átomos. A pressão alcançada pela montagem usada é  $< 10^{-8}$  Pa, permitindo que o experimento seja realizado por  $\sim 10$  horas, antes que uma monocamada de contaminação se formasse nas superfícies dos eletrodos [11].

As medidas de condutância foram todas realizadas por um circuito desenvolvido exclusivamente para a faixa de interesse: condutância entre 0 e  $5 G_0$ . Nele, um amperímetro submete o nanofio a uma tensão constante e mede a corrente gerada, ambas sendo monitoradas por um osciloscópio digital. Nas medidas de condutância, o valor do erro é de  $\sim 10^{-4} G_0$ .

Outro detalhe importante se refere à preparação das amostras. Como já dito, as superfícies usadas para produzir os NF's são geradas *in situ* em UHV, contudo o fio que será quebrado é composto de grãos e, portanto, é esperado que a ruptura ocorra na junta de grãos, cuja superfície pode estar contaminada. Dois métodos foram implementados para solucionar esta dificuldade, ambos envolvendo a limpeza da amostra *in situ* em ambiente de UHV. Um dos procedimentos foi o tratamento térmico da amostra antes da quebra. Uma tensão é aplicada à região fragilizada da amostra, resultando em um aquecimento devido à maior resistência elétrica deste ponto. Este aquecimento provoca a saída dos gases do material, que são bombeados, são retornando à amostra. Valores típicos aplicados foram: tensão  $\sim 500$  mV, gerando uma corrente de  $\sim 2$  A, mantidos por aproximadamente 15 dias. No segundo procedimento, as superfícies são limpas após a quebra. Uma alta tensão é aplicada entre os eletrodos ( $\sim 2000$  Volts), de tal forma que elétrons sejam extraídos de uma das superfícies por efeito de campo, indo colidir com a outra. Os dois procedimentos mostraram bons resultados, entretanto o primeiro aparenta ser mais eficiente.

Brevemente, o MCBJ é um experimento dedicado à geração de contatos nanométricos, por isso foi escolhido para os estudos de transporte elétrico em NF's metálicos. Além disso, em nosso caso trata-se de um sistema que operara em UHV, permitindo trabalhos em ambiente limpo. Gostaria de destacar que todas as etapas do uso desta técnica foram executadas por mim, desde a preparação da amostra, medidas e tratamento dos dados.

3.1.1. Publicação associada: “UHV Break Contact for Metal Nanowire Conductance Studies”, submetida à revista “Review of Scientific Instruments”

# UHV Break Contact for Metal Nanowire Conductance Studies

V. Rodrigues<sup>1,2\*</sup> and D. Ugarte<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil and*

<sup>2</sup>*Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil*

Reliable metal nanowire studies requires experimental stringent conditions, as clean samples and environment. In this sense, we have designed and built a dedicated instrument to study electrical transport properties of metal nanometric contacts based on the mechanically controlled break junction technique, operating in ultra-high-vacuum. Here we describe the choose setup, its implementation and performance.

## I. INTRODUCTION

The development of instruments where it is possible study, manipulate and/or characterize nanometric objects have opened a wide variety of possibilities both for basic science and technological purposes due to the new quantum phenomena appearing in this size regime. One of these experiments concerns the measurement of electric transport through small conductors, where their lengths are shorter than the electron mean free path (i.e. ballistic regime); in this case, the conductance ( $G$ ) will be mainly determined by the geometry and material electron density<sup>1</sup>. In addition, if the conductor diameter approaches the electron wavelength, the transverse confinement induces the formation of electronic transport channels, like in ordinary electromagnetic wave guides<sup>1,2</sup>. When these two precedent conditions are fulfilled, the quantization of conductance (QC) arises<sup>1,2</sup>, and the conductance follows the relation  $G = n G_0$  where  $n$  is an integer. The conductance quantum depends only of universal constants ( $G_0 = 2e^2/h$ , or in numerical value  $\sim 1/(12.9 \text{ k}\Omega)$ , where  $e$  is the electron charge and  $h$  is the Plank's constant<sup>3</sup>), then it is independent of the conductor material. QC was first observed in constrictions generated in a two-dimensional electron gas<sup>4,5</sup>, where the conductance showed a set of plateaus separated by abrupt jumps as a function of the constriction width.

QC has also been observed in metal nanowires (NWs) despite the fact that the (Fermi) electron wavelength is comparable to atomic distances. In this case, nanoconstriction can be generated in a simple way: touching two metal surfaces and subsequently pulling them apart; due to wetting, a nanometric bridge forms between the surfaces and, just before breaking, the contact wire is only composed of a few atoms. However, most of the experiments have shown that the conductance quantization is only approximate and, in fact, the NW conductance values are spread around the expected integer multiples of  $G_0$ <sup>1,6-8</sup>. In addition, this kind of experimental procedure renders difficult the interpretation because a new NW is generated for each conductance acquisition. In fact, the NW atomic arrangement and its evolution during the elongation follow different paths; in consequence, the conductance curves show different profiles. However, all curves show conductance plateaus separated by abrupt jumps<sup>1,6,7,9-13</sup>. Another important difficulty arises from

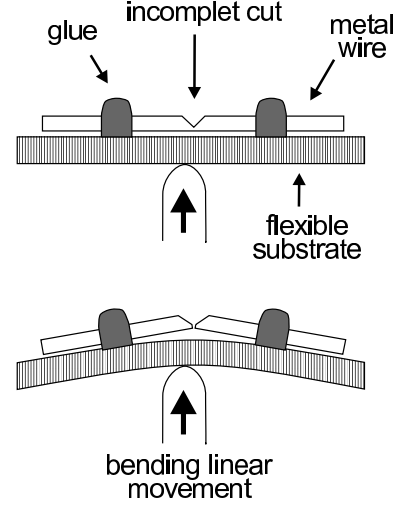


FIG. 1: Operation schema of the Mechanically Controllable Break Junction. The substrate is bent to break the wire sample in the pre-fragilized position. Then, the separated parts are put together again in a controlled way in order to generate nanowires.

the fact that, during the NW stretching, we are dealing with simultaneous changes of atomic and electronic structure, which should be discriminated in order to get a precise interpretation of the conductance curves<sup>14</sup>.

Two approaches have been mostly used to study metal NWs: a) the Scanning Tunneling Microscope (STM)<sup>9,11</sup> and, b) the Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)<sup>10,13</sup>. In an STM, a metallic fine tip is pressed against a substrate and subsequently retracted, during the retraction a NW is formed and elongated, while conductance data is acquired. Unfortunately, this procedure uses basically only one axis movement (height control) of the piezo-electrically controlled tip, while this system was prepared for lateral and height movements. In a MCBJ, a metal wire is two-point fixed on a flexible substrate (plastic or isolated CuBe); subsequently a linearly moving tip is used to bend the substrate and break the wire in a pre-fragilized position (see schema in Fig. 1). Thereafter NWs are obtained touching/separating the two fresh surfaces by bending the substrate with fine linear tip movements.

When designing a dedicated instrument for NW research, it is important to remark that the MCBJ configu-

ration is only based on the control of a linear movement, then it can be produced with a lower cost. Also, this movement is transferred to the NW through the bending of an elastic substrate, which acts as an effective reduction of the linear movement and give more mechanical rigidity to the system.

From another point of view, the MCBJ displays the advantage of NW generation from fresh surfaces produced by the wire rupture, process that can be performed *in situ* in a vacuum chamber. This aspect becomes crucial when we consider that a metal NW showing QC must be composed of one/few atoms and any tiny contamination may induce a drastic change in the NW properties<sup>14–16</sup>. At this point, it is important to analyze how long the system will stay impurities/contamination free after the wire breaking for different vacuum qualities. For a pressure in the  $10^{-4}$  Pa range, one monolayer of the residual gas is formed in  $\sim 1$  second, while it takes some hours for pressures in the ultra-high-vacuum (UHV) range ( $< 10^{-8}$  Pa). Usually, a conductance experiment involves the acquisition of many curves (hundreds), each one lasting in the millisecond to second range. Then, UHV conditions will be required to fulfill the stringent cleanness needs, although the significant increase in cost and complication of the mechanical and feedthroughs components.

Here we describe the design and construction of UHV compatible MCBJ dedicated to metal NW conductance studies. We present an overview of the developed experimental facility, its operation, control and performance. The cleanness and purity of the generated NWs open new perspectives for the study of these nanometric systems both from the reliability of the conductance measurements, as well as from wide range of materials that can be analyzed in the UHV environment.

## II. INSTRUMENTAL DETAILS

### A. Vacuum System

The instrument chambers were built using materials that are compatible with UHV and also avoiding the generation of small cavities, which may limit the attained final pressure because they act as internal leaks. In addition, the chamber was designed with a geometry that maximizes gas conductance and pumping rate. We have built the system chamber such that it contains three well defined sections: a) the upper part, consisting of a flange that accommodate the MCBJ system and sources/measurement feedthroughs; b) the middle part, that is the vacuum chamber with the pre-vacuum valve and pressure sensors; and c) the bottom of the instrument where it was installed the UHV pumping system.

The whole MCBJ mechanism and the associated electrical feedthroughs (located at the first level) are mounted on a single flange (CF200), which is positioned at the top of the UHV chamber. This configuration allows fixing the complete experimental apparatus in a sin-

gle block, avoiding connections through the UHV chamber and, in addition, the MCBJ setup can be easily removed for sample exchange and maintenance. Several flanges (5 CF40 and 1 CF100) have been located in the UHV chamber at the same height of the MCBJ sample with the aim of allowing flexibility to improve the setup for new experiments. Below the MCBJ block, in the middle part, are installed the pressure sensors (a Pirani and a cold cathode sensor) and the primary pump valve, which were placed as far as possible from the break contact to avoid electrical noise and contamination. The primary pumping set is composed of an oil free mechanical and a turbo drag molecular pumps, which cover the atmosphere to  $10^{-4}$  Pa pressure range. In order to reach pressures  $< 10^{-8}$  Pa, we have employed a 150 l/s ion pump and a home-made  $N_2$  liquid cooled titanium sublimator. They are mounted at the bottom of the whole system in order to reduce the ion pump magnetic field and also, to prevent contamination from the titanium evaporated inside the sublimation system.

The described design simplifies the vacuum system and the general instrument, however it requires that vacuum chamber must be fully opened and ventilated for the sample exchange procedure. In consequence, the whole system must be submitted to a baking ( $150^\circ\text{C}$ , 48 hours) to regain the required pressure in the UHV range; this process is time consuming and it may also damage or degrade some parts of the instrument or sample. We have addressed this difficulty and reduced significantly the vacuum recover time by following a careful and rigorous process; firstly the ventilation is performed using a dedicated setup composed of clean pumped pipes which inject dry  $N_2$  into the UHV chamber. Secondly, the sample change is made as fast as possible ( $\sim 1$  hour), keeping the chamber opened at the atmosphere just the strictly necessary time before repumping. In this way, we have been able to recover pressure of  $< 10^{-8}$  Pa in three days without the baking step. Likewise, when the vacuum seems to degrade, in  $\sim 10$  sample exchanges, the MCBJ block is substituted by a blank flange and a baking of the vacuum chamber is performed, restoring the cleanness of the experimental setup. It is important to remark that an installation of a gate valve, between the UHV pumps and the chamber, did not show to be necessary due to the ventilation procedure described above, what also helped to reduce the cost of the system.

### B. Break Contact System

As mentioned previously, a break contact system is conceptually very simple, as it only contains one mobile part composed of a linearly moving tip, which deforms a flexible substrate. The sample holder is basically a fixed part, which supports the substrate through two points against which it is pressed and deformed by the tip. We must keep in mind that the substrate also acts as a reduction mechanism for the NW deformation of about a

factor of 100.

The linear movement fulfills two distinct functions, what requires two different operating regimes. The first one concerns the substrate bending with a rough movement that is initially used to break the wire in UHV conditions; subsequently a more precise movement is required to generate the NWs in a controlled way by approximating/separating the wire parts. The coarse movement is performed by a home-made linear feedthrough that uses a screw to convert rotational movement, that is driven by a 3200 step motor, into translation. It was built to have a displacement increment of  $0.15\text{ }\mu\text{m}$  and total range of 10 mm ( $\sim 66000$  steps). All the feedthrough mobile parts are kept out of vacuum and a bellows is used to both transfer the movement and isolate the vacuum environment. This arrangement has the advantage that the displacement step is determined by the screw fabrication quality, which can usually be very well performed. In addition, no back-slash was observed what was attributed to the fact that the screw is kept pressed against only one side of the screw nut due to a spring effect of the ensemble formed by the bellows, the bent substrate and the pressure difference between inside and outside chamber.

A piezo actuator located at the extreme of the moving tip performs the fine movement. We have used a commercial multilayer piezo actuator (Matrox 70037-2) in order to have both a precision tip displacement (10 nm/V) but also with a reasonable total range (3 microns) at low applied voltage (300 V). A commercial picoamperemeter (Keithley 487) has been used as piezo voltage supply. Its important to emphasize that in the used geometry all the elements (coarse and fine movements) are lined up so that the fabrication and subsequent assembly turns out to be rather easy.

The sample holder functions as a fixed two-point support for the flexible substrate holding the fragilized wire. In order to render easy the sample (or substrate) exchange and reduce the ventilation time, we have designed a separated and extractable block (a cassette) where the sample is mounted. This cassette allows an easy and quick fixation and adjustment of the substrate in the final position outside of the instrument and without any manipulation of the MCBJ head and tip. The sample holder was electroplated with silver to avoid the strong adherence to the stainless steel support in the UHV environment. The sample preparation procedure includes a series of steps that must be carefully performed, and are described in detail in the next section.

### C. Sample Preparation

As mentioned previously each sample exchange requires the ventilation of the vacuum chamber and, as a consequence, a period of a few days is necessary to recover the UHV conditions. This fact has forced us to be extremely careful with the sample preparation and ma-

nipulation to optimize the instrument output.

We must consider that not only contamination is important, but also other factors may be fundamental as, for example, wire with different mechanical properties (ductile as gold, or harder as Ni) may behave quite different during deformation and rupture. For example residual elastic deformation of the used metal wire may induce that the tips stay separated after the initial breaking invalidating totally the measurement run. Also we must keep in mind that the used metal wires should be of high purity and then rather expensive; this fact lead us to use small diameter (10-100 microns) what induces some manipulation difficulties. In all our experiments we have used plexiglas substrates, but also other materials such as Cu(Be) could be chosen. The sample preparation requires several steps in order to solve different important aspects: 1) fixation of the wire on the substrate; b) electrical contacts; c) fragilization of a particular wire position; d) installation in the MCBJ.

We have found that gluing the wire on the substrate with a commercial epoxy is a quite cheap, practical and reliable method. Two epoxy drops, separated by approximately 0.5 mm, are deposited on the wire lying on the substrate in such a way that no stress is generated on the wire region of interest. The electrical contacts between the sample wire and the electronic connections must be carefully prepared to avoid the generation of bad contact that will also act as quantum point contacts. The solution of this point depend on material of interest, some metal can be welded very well with conventional techniques, while for others, a gold plated clamping system renders best results. The sample wire may be easily prefragilized by a incomplete knife cut, however this procedure generates important residual stresses in hard materials such as Ni. In order to minimize this effect, we perform the cut in a slightly pre-bent substrate already installed in the removable cassette of the MCBJ head. This procedure guarantees a minimal sample manipulation after the wire fragilization, and also a quick installation in the MCBJ. Once the cassette is located at its final position in the holder, only the two electrical connections from the sample to feedthrough remain to be made.

### D. Measurement and Control Electronics

The aim of the MCBJ is to measure conductance behavior of metal NWs while their shape is varied through an elongation or compression. The experiment output are curves where the conductance is displayed as a function of a parameter describing directly/indirectly the elongation, as for example piezo voltage, or just the time. In our experiments, we have chosen to follow the last one; in this way, we must apply a constant potential difference to the NW extreme and measure the produced current as a function of time. Also, we must consider that the NW conductance is approximately quantized then, we should obtain curves containing flat plateaus connected

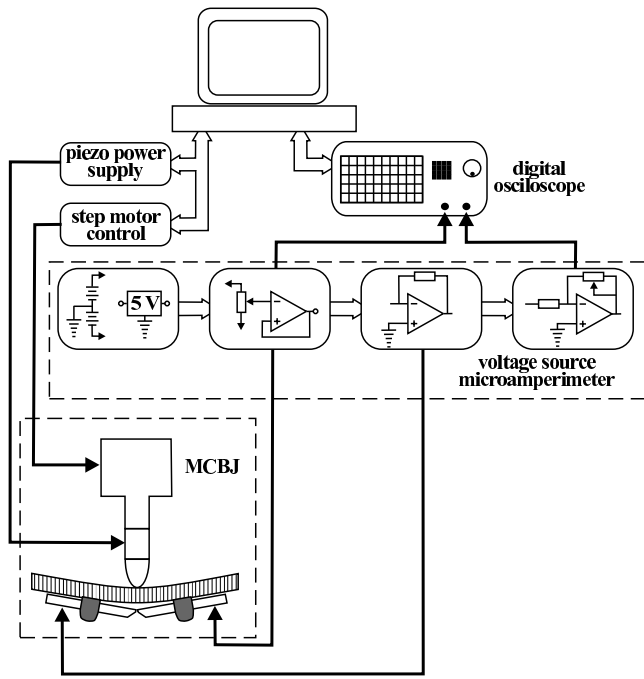


FIG. 2: Diagram of the control and data acquisition systems. The MCBJ is fully software controlled. A home-made control protocol is used to initially fracture the sample with the step motor movement, while the piezo fine displacement is supplied by a commercial instrument. The conductance is measured by a home-made dedicated electronic and a digital oscilloscope.

by abrupt jumps that occur in intervals of  $\sim 1$ -10 ns requiring a rather fast electronics in order to clearly identify the different quantum levels.

To measure the NW electrical properties, we have developed an electronic system consisting of a home-made voltage source and current-voltage converter. The voltage source is able to supply potential in the 0-2 V range, controlled by a 10 bits high precision voltage reference (LH0070). The current-voltage conversion is done by a AD846, which allows a slew rate of 450 volts/ $\mu$ s. Both the NW applied voltage and the flowing current (converted to voltage) are acquired by a digital oscilloscope (Tektronic TDS540C, bandwidth of 500 MHz and digitizing rate of 2 GSamples/s). In this way, the conductance behavior is obtained *a posteriori* by the ratio of the two digitized measurements.

The system described above has been designed to be as simple and fast as possible, where only strictly necessary functions were implemented. We have tried to minimize all possible sources of noise, for example the voltage source and current-voltage converter are powered by an insulated battery, while other electronics (oscilloscope, piezo power supply, etc.) are powered from the electrical network but through a voltage transformer. Also, the whole system was screened against electromagnetic noise and the wires was arranged to avoid ground loops.

The MCBJ measurement and control system is schematically shown in Fig. 2. This electronics allows

conductance measurement with an absolute error of  $10^{-4} G_0$ , derived by using several calibrated fixed resistance in the 1 to 50 k $\Omega$  range. This precision represent an important progress in the NW field because reported experiments usually show error about two orders of magnitude larger ( $\sim \Delta G/G < 10^{-2}$ )<sup>7</sup>.

Most of metal NWs studies are based in statistical analysis that yield average behaviors of hundreds or thousands of conductance curves<sup>8,17</sup>. This fact points out the need of a system that should generate NWs and measure their conductance behavior with the maximum efficiency, if possible with a high degree of automatization. In the MCBJ described here, the whole mechanism (step motor and piezo element of the linear feedthrough) and the data acquisition are fully software controlled through a GPIB interface, home-made hardware and software of control. This capacity allows us to record automatically series of numerous conductance curves obtained in similar experimental conditions.

The control system performs all the steps necessary to generate NWs and measure their conductance behavior. The first one consists in breaking the wire in UHV, where the software commands the step increments with the coarse tip movement in order to bend the substrate until the current flow through the sample is interrupted. Subsequently, the nanowire generation and conductance acquisition is performed using a similar algorithm for the piezo movements or the coarse one if necessary. We must remark that there are two ways to generate the NWs; when the broken parts of the electrodes are put into contact, what corresponds to NW growth, which has been called approximation mode. On the other hand, when the electrodes are separated, just before the rupture, we have a NW; this mode is the most frequently used (named separation) and corresponds to a gradual stretching of a NW. The electrodes approaches/retraction can be well controlled by the fine movement of the piezo ceramics actuator, and a certain minimal/maximal value of conductance is used as a threshold value for the oscilloscope triggering.

### III. DISCUSSION

The performance of the developed experimental setup can be illustrated by the curves of conductance vs. time showed in Fig. 3 for gold NW, obtained in the separation mode. These curves are examples extracted from a series of 500 curves that have been automatically acquired after breaking a 75  $\mu$ m diameter gold (99.99%) wire in a vacuum of  $< 10^{-8}$  Pa. They display remarkable clean flat plateaus separated by abrupt jumps, indicating clearly the discrete nature of the NW conductance.

By carefully analyzing the slopes of the jumps and the flatness of the plateaus, we can derive important information on the performance (speed and noise level) of the electronic measurement system. The jump between discrete levels (distance  $\sim 1 G_0$ ) show extremely small

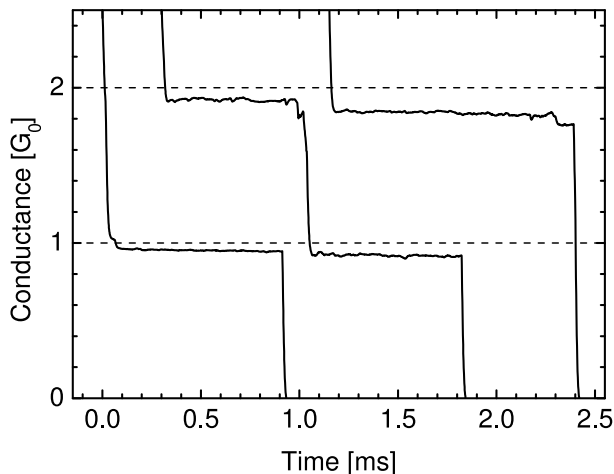


FIG. 3: Gold nanowire conductance obtained from a series of measurements performed in the same sample. It must be observed that all curves have different profiles, although, they show clear plateaus near integer multiples of  $G_0$  separated by abrupt jumps, characterizing a quantized effect.

curvature and in average it has been measure to occur in the  $\sim 10$  ns range, demonstrating the fast response of the current-voltage converter.

If we assume that a flat plateau represents a conductance with identical value during a certain period of time, the dispersion of conductance values will give an indication of the electronic noise during the experiment. In order to do so, we represent the conductance curve as an histogram where we show how many times a conductance value was recorded; in this terms, a plateau appears as a narrow histogram peak whose position and width indicate the distribution of measured conductance values. In Fig. 4, we show a curve with a extremely flat plateau at  $\sim 1 G_0$  (Fig. 4 inset) and the associated histogram representation. The peak width at half maximum (FWHM) is  $\sim 0.005 G_0$ , what is surprisingly 2 order of magnitude higher than when measuring calibrated conductance setups in the same configuration. This fact suggests that this noise level could be partially associated to the intrinsic properties of electrical transport in NWs and work is in progress to elucidate this point.

As we can see in Fig. 3, all conductance curves show different profile, so that most NW studies rely on the analysis of average behaviors of many curves. One of the most frequently used procedure is the construction of the so called global histogram<sup>1,6,8</sup> formed by the simple linear addition of the histograms from individual conductance curve from a series of measurements (Fig. 5). The presence of peaks close to integer multiples of the conductance quantum has been considered for many authors as the proof of the quantized electron transport in nanowires<sup>1,6,17</sup>.

The general aspect of conductance curves (Fig. 3) measured in UHV is quite similar to analogous data obtained in poor vacuum or atmosphere conditions<sup>6</sup> with the ap-

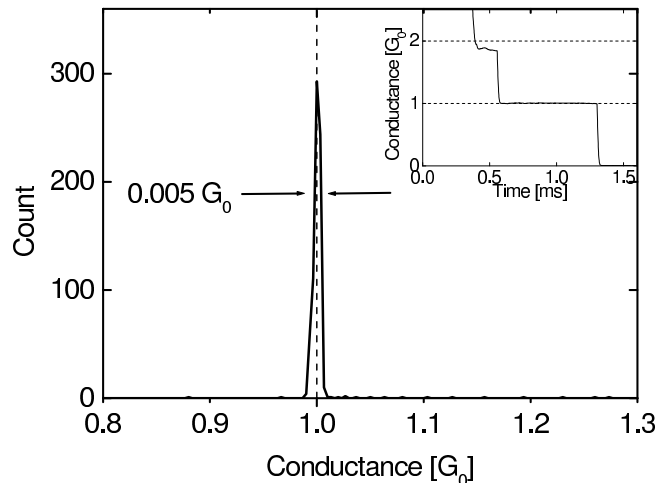


FIG. 4: Histogram peak at  $1 G_0$  shown the dispersion of the conductance measurement for one-atom-thick contact. Inset: electrical transmission curve displaying the plateau represented in the histogram.

pearance of plateaus at non-integer multiples of the conductance quanta. An analogous conclusion can be deduced when looking at the global histogram in Fig. 5, where the peaks are dislocated to the left side of integers multiple of  $G_0$ <sup>1,6,17</sup>. However this rather simplistic and quick visual analysis may led to the erroneous evaluation that UHV conditions may not be required for the study of metal NWs. In particular, for noble metal, such as gold, more recent detailed studies of conductance have revealed that crucial differences are observed in the voltage dependence (non-linearity) between gold NWs generated from contaminated and clean surfaces<sup>15</sup>. Using the UHV MCBJ described in this work, Rodrigues *et al*<sup>14</sup> have revealed the effect of the atomic arrangement in the conductance evolution of gold NW by making a statistical analysis of the curve profile measured in UHV conditions. These experiments have shown that the wires can be kept free of impurities only during the first hours (3-4 hours) after the wire rupture, despite working in UHV. After this period, conductance curves display anomalous plateaus at  $0.1$ - $0.2 G_0$  range what indicates contamination, and whose occurrence increases with time<sup>14,18</sup>. Then briefly, even for gold that seems to be a rather simple metal system to study NW conductance, the experimental results indicate the strong requirement of extremely clean surfaces to derive reliable electronic transport data. This condition will become more stringent for other interesting metal systems that are more chemically reactive, emphasizing the importance of the UHV MCBJ developed here.

#### IV. SUMMARY

The experimental study of quantum effects in the electrical transport of atom size wires still presents challenges

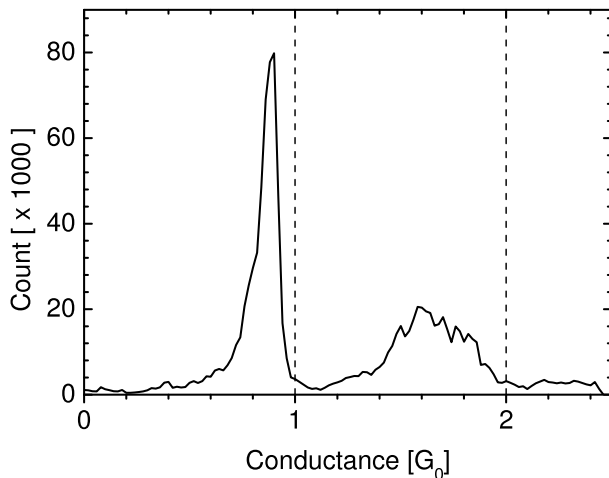


FIG. 5: Global histogram of a series of 500 gold nanowire conductance measurements. Note that the peaks are below the expected quantized values.

concerning the control of its atomic arrangement generation and evolution, the precise conductance plateau mea-

surement and the contamination control of the studied nanowire.

With the built system, we are able to measure the conductance of clean metal NWs due to the fact that the surfaces used to generate the contacts are obtained in a pressure  $< 10^{-8}$  Pa. This renders possible study the conductance of reactive materials. Other possibly experiment concerns the study of the role of the valence number on the conductance nanowire behavior. Also, due to the UHV environment of the MCBJ setup, metals that present magnetic interest, as Ni, Fe and Co, can be used as sample. In addition, the obtained precision on the conductance measurement allow performing a precise measurement of the deviation of the expected quantized value.

## V. ACKNOWLEDGMENTS

We thank LNLS staff for the help in all developed equipments. We acknowledge CNPq and FAPESP (Contracts: 1996/12546-0 and 1998/13501-6) for financial support.

\* Electronic address: varlei@lnls.br

- <sup>1</sup> M. Brandbyge, J. Schiøtz, M.R. Sørensen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995).
- <sup>2</sup> J.M. van Ruitenbeek, in Metal Clusters at Surfaces, edited by K.-H. Meiwes-Broer (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2000).
- <sup>3</sup> R. Landauer, IBM J. Res. Dev., **1**, 223 (1957).
- <sup>4</sup> B.J. van Weels, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel and C.J. Foxon, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).
- <sup>5</sup> D.A. Wharam, T.J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmer, J.E.F. Forst, D.G. Hasko, D.C. Peacock, D.A. Ritchie and G.A.C. Jones, J. Phys. C **21**, 209 (1988).
- <sup>6</sup> K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- <sup>7</sup> W.A. de Heer, S. Frank and D. Ugarte, Z. Phys. B **104**, 469 (1997).
- <sup>8</sup> J.L. Costa-Krämer, N. García, P. Garcia-Mochales, M.I. Marques and P.A. Serena in *Nanowire*, edited by P.A. Serena and N. García, NATO ASI Series E: Applied Science, Vol. **340** (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1997).

- <sup>9</sup> L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- <sup>10</sup> J.M. Krams, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson and L.J. de Jongh, Nature **375**, 767 (1995).
- <sup>11</sup> J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez Herrero, A.M. Baro, N. Garcia, U. Landman, W.D. Luedtke, E.N. Bogachek and H.P. Cheng, Science **267**, 1793 (1995).
- <sup>12</sup> J.L. Costa-Krämer, N. Garcia, P. Garcia-Mochales and P.A. Serena, Surf. Sci. **342**, L1144 (1995).
- <sup>13</sup> C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek and L.J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **69**, 140 (1992).
- <sup>14</sup> V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 4124 (2000).
- <sup>15</sup> K. Hansen, S.K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, Appl. Phys. Lett. **77**, 708 (2000).
- <sup>16</sup> H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landman, J. Phys. Chem. B **103**, 8814 (1999).
- <sup>17</sup> J.L. Costa-Krämer, N. Garcia and H. Olin, Phys. Rev. B **55**, 12910 (1997).
- <sup>18</sup> L.G.C. Rego *et al.*, in preparation.

### 3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma ferramenta poderosa para o estudo da estrutura de materiais, permitindo obter imagens de resolução atômica. Resumidamente, em um HRTEM, um feixe de elétrons de alta energia (100-300 kV) atravessa uma amostra muito fina (10-100 nm), onde os elétrons interagem com a amostra através de diversos processos, como espalhamento elástico, inelástico, absorção, entre outros. A imagem é então formada pela recombinação por uma lente magnética (denominada lente objetiva), dos feixes transmitidos diretamente e os espalhados.

Para o estudo do arranjo atômico de NF's metálicos, dois pontos em particular devem ser destacados. Primeiro, uma imagem de resolução atômica é principalmente o resultado da mudança de fase dos elétrons espalhados pela amostra (contraste de fase). O contraste obtido pode ser descrito, em primeira aproximação, em função da seção eficaz de espalhamento elástico total, que varia com o número atômico como  $Z^{4/3}$ . Em outras palavras, átomos pesados (Au,  $Z = 79$ ) têm um bom contraste, enquanto átomos leves (C,  $Z=6$ ) são dificilmente visíveis. Isto implica que para o estudo de sistemas compostos por poucos átomos, como os NF's, é importante a escolha do material. É importante destacar que as contaminações mais prováveis são por átomos leves (C, O, S), e, portanto não seriam facilmente detectados (baixa razão sinal/ruído). Para o caso de HRTEM, é sabido que a principal fonte de contaminação é o carbono. Usualmente moléculas de óleo, provenientes do sistema de bombeamento por difusão, são quebradas pelo feixe de elétrons. Dos elementos que compõe a molécula de óleo (H, O, N, C), o carbono é o único que possui tanto fase gasosa como sólida assim, à temperatura ambiente, são formados agregados de carbono sobre a amostra.

O segundo ponto a ser considerado é a interpretação da imagem. Para o caso de poucos átomos ou planos atômicos, o contraste é basicamente o potencial projetado dos átomos. Quando a estrutura está bem orientada em relação ao feixe, o que se projeta é a posição das colunas de átomos e neste caso temos um padrão bem definido na imagem (Fig. 3.1(a)). Por outro lado, quando está desorientada ou a amostra é desordenada, a posição dos átomos se superpõem, projetando uma imagem sem qualquer estrutura (Fig. 3.1 (b,c)). Para o caso onde o arranjo atômico está bem orientado, a imagem é interpretada em função dos ângulos e das distâncias entre planos e a sua comparação com a projeção bidimensional dos cristais conhecidos.

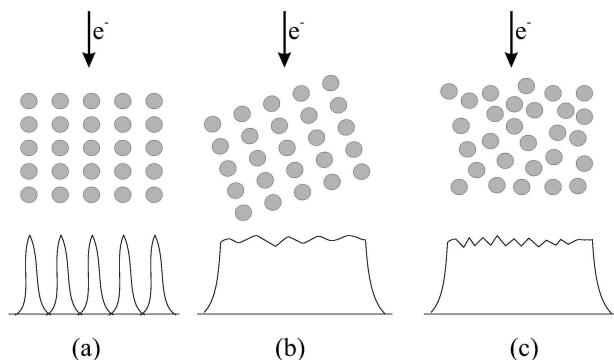


Figura 3.1. Potencial projetado pela interação com o feixe de elétrons. (a) cristal orientado. (b) cristal desorientado. (c) nenhum ordenamento.

Como exemplo, vamos considerar a observação de um sistema feito de um metal com arranjo cúbico de face centrada (estrutura fcc), presente nos metais estudados nesta tese (Au, Ag e Pt), figura 3.2(a). A amostra estará orientada quando o feixe de elétrons do HRTEM estiver paralelo com uma das direções cristalográficas do material e, portanto, a imagem obtida deverá ser a projeção bidimensional do arranjo atômico ao longo desta direção. Na figura 3.2(b-d) são mostradas as imagens esperadas quando a estrutura fcc é observada ao longo das direções [100], [110] e [111], respectivamente. Inicialmente, podemos determinar o eixo de observação conforme o padrão observado, devendo ser quadrado quando orientado na [100], um hexágono achatado quando na [110] e um hexágono perfeito na [111]. Conforme indicado na figura 3.2, os pontos observados nas imagens pertencem a famílias de planos cristalinos, portanto, além dos ângulos, as distâncias interplanares medidas devem concordar com os valores esperados para o material em estudo. A partir das imagens é também possível determinar as direções cristalinhas no plano da amostra, informação necessária para determinar as direções de formação do nanofio. Aqui é importante destacar que o limite de resolução de um do microscópio é da ordem do décimo de nm, ou seja, comparável às distâncias entre planos cristalinos, impondo um importante limite às medidas. Supondo que o exemplo dado seja de ouro; a imagem atômica projetada na direção [111] (Fig. 3.2(d)) é composta por planos (220), cuja distância interplanar é de 0.14 nm. O HRTEM usado neste trabalho permite uma resolução de 0.17 nm, portanto, quando o sistema estiver alinhado desta forma, não será observado nenhum contraste (distância interplanar < resolução).

O estudo do arranjo atômico dos NF's foi feito usando um HRTEM JEM-3010, UHR, 300 kV, canhão de elétrons LaB6, 0.17 nm de resolução pontual, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas/SP). Os NF's foram gerados usando o procedimento proposto pelos trabalhos do Prof. Takayanagi [14, 15]. Primeiro, um filme fino policristalino, usualmente com 5 nm de espessura, do metal de interesse é evaporado em um substrato de NaCl ou mica. Subsequentemente, o filme é separado do substrato, ficando suspenso em água, para ser recolhido com uma grade de microscopia eletrônica de transmissão ( $\phi = 3$  mm), ficando auto sustentado nos buracos da grade. Posteriormente, o feixe de elétrons do HRTEM era focalizado sobre o filme, provocando a sua limpeza, induzindo a segregação do carbono pela formação de cebolas de carbono [16]. Além disso, este processo provoca a formação de diversos furos nas regiões auto sustentadas. Quando a ponte entre dois furos vizinhos estava preste a se romper, um contato de apenas alguns átomos era formado (Fig. 3.3). Neste momento, a intensidade do feixe de elétrons era reduzida para os valores normais de operação e a aquisição de imagens era realizada. O fato de a amostra ser policristalina permitiu que os nanofios fossem gerados a partir de grãos com diferentes orientações e direções de alongamento.

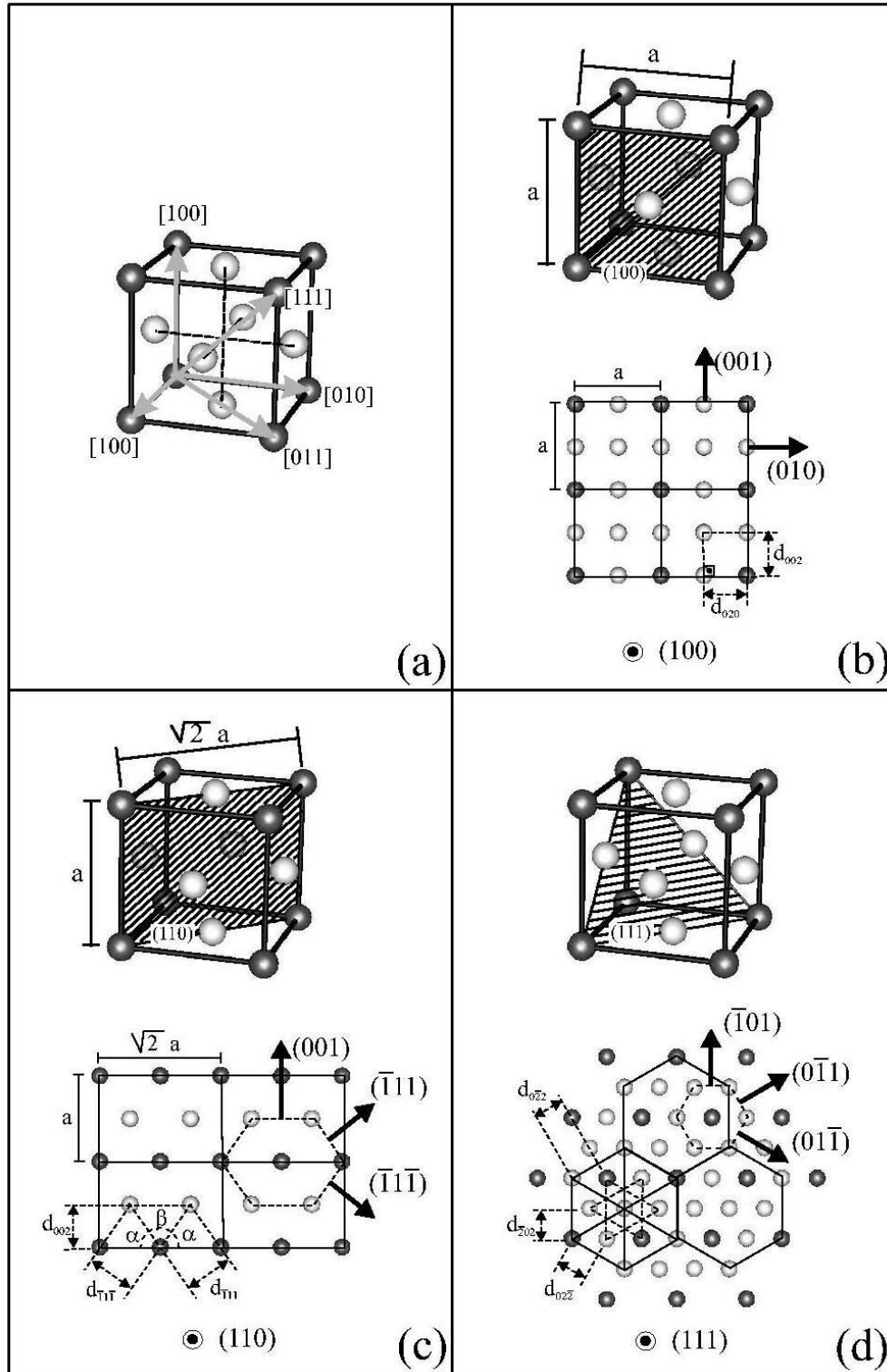


Figura 3.2. Imagens esperadas de um cristal FCC (a) quanto observado em HRTEM ao longo das direções: (b)  $[100]$ , (c)  $[110]$  e (d)  $[111]$ . A interpretação das imagens é realizada com base nos ângulos e distâncias interplanares observadas. Em (d):  $\alpha = 54^\circ 44'$  e  $\beta = 70^\circ 32'$

Neste procedimento, os contatos são alongados, ficando finos e rompendo, provavelmente devido à deformação da amostra provocada por gradientes de temperatura. Por outro lado, os NF's usualmente mostram uma grande estabilidade, apresentando tempo de vida da ordem de segundos a minutos. Isto ocorre porque o NF, seus eletrodos e a região à sua volta formam um único bloco. Na prática nós não temos controle da estrutura cristalina, nem na direção ou velocidade de deformação do NF. Neste caso, para podermos obter dados confiáveis é necessário o estudo de muitos casos, portanto, os modelos propostos são baseados em um comportamento estatístico.

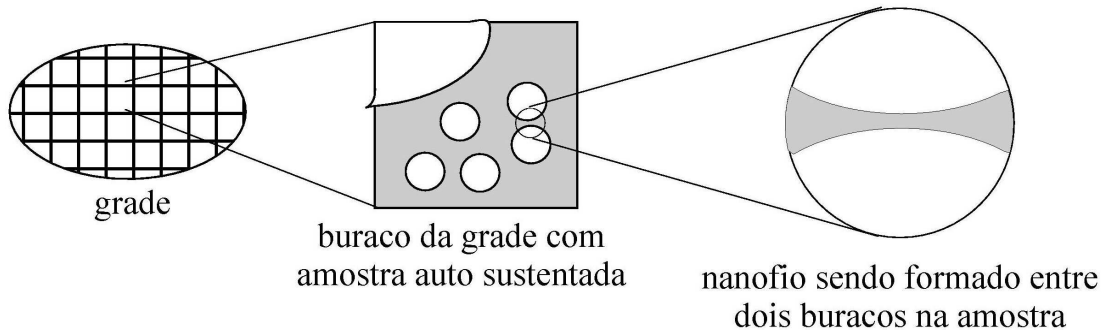


Figura 3.3. Esquema do processo usado para gerar NF's *in situ* no HRTEM, onde são feitos furos em um filme fino auto sustentado do metal em estudo. Os NF's se formam na região que separa dois furos vizinhos.

As imagens com resolução atômica dos nanofios foram medidas por dois métodos: a) fotos foram obtidas usando uma câmara digital Gatan MSC794 e b) a evolução temporal foi registrada usando uma câmara de televisão de alta sensibilidade (Gatan 622SC, 30 quadros/s) associada a um vídeo cassete convencional. Os vídeos obtidos eram posteriormente digitalizados e cada quadro extraído. Para melhorar a qualidade das imagens, usualmente eram feitas médias envolvendo 5 quadros. Contudo, é importante destacar que a grande maioria das medidas foram feitas em tempo real, o que nos permitiu estudar a formação, evolução e quebra do NF com detalhes atômicos.

É importante destacar as principais diferenças entre o microscópio usado pelo grupo do prof. Takayanagi (FEG-HRTEM – “field-emission gun HRTEM”, operado com 200 kV) [15] e o usado neste projeto. Inicialmente, o canhão de elétrons do microscópio FEG-HRTEM (FEG) extrai elétrons por efeito de campo, fornecendo alto brilho<sup>a</sup>, baixa corrente e baixa dispersão em energia. Por outro lado, o canhão do microscópio usado nesta tese extrai elétrons por efeito termiônico (LaB<sub>6</sub>) e em comparação com o FEG, este possui menor brilho, maior corrente e maior dispersão em energia. Para ilustrar as diferenças, a tabela abaixo mostra os valores típicos de cada canhão operados a 100 kV [13]:

<sup>a</sup> Densidade de corrente por unidade de ângulo sólido por unidade de área

Características típicas de TEM operados com 100 kV  
com diferentes fontes de elétrons

|                  | brilho ( $\text{A/m}^2 \text{ sr}$ ) | corrente ( $\mu\text{A}$ ) | dispersão em energia (eV) |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| FEG              | $10^{13}$                            | 1                          | 0.3                       |
| LaB <sub>6</sub> | $10^{10}$                            | 100                        | 1.5                       |

Para os estudos em NF's, estas diferenças se refletem na formação das imagens de diversas maneiras. Inicialmente, a imagem do HRTEM com canhão de LaB<sub>6</sub> possui melhor relação sinal/ruído, devido à maior corrente fornecida. Quanto à resolução, os principais fatores a serem considerados são: a tensão de aceleração dos elétrons, a aberração esférica da lente objetiva do instrumento, e finalmente a focalização na qual ela é medida. Tradicionalmente a focalização é escolhida num valor padrão denominado de Scherzer [13]. Em nosso caso trata-se de um microscópio operado á 300 kV e com a melhor lente objetiva disponível atualmente no mercado, o que permite imagens com resolução atômica (0.17 nm de resolução); esta excelente resolução impõe sérias limitações no espaço disponível. Para minimizar os efeitos das aberrações da lente magnética objetiva é necessário um bom controle do campo magnético gerado, o que é obtido quando o espaço entre os magnetos é reduzido. Em nosso caso, permitindo uma espessura máxima do porta amostra de 0.7 mm. Por outro lado, o HRTEM usado pelo Prof. Takayanagi opera com 200 kV (maior comprimento de onda) e a lente objetiva usada permite uma resolução na focalização padrão um pouco inferior (0.23 nm), entretanto, imagens com melhor resolução atômica podem ser obtidas com defocalizações maiores (focalizações afastadas do foco de Scherzer). Esta última configuração aceita um porta amostra mais espesso (2-3 mm), fato que permitiu ao Prof. Takayanagi implementar um STM no seu instrumento.

A defocalização necessária para obter imagens de resolução atômica no FEG-HRTEM gera problemas e dificuldades de interpretação das imagens devido a maior coerência do feixe eletrônico. Isto pode ser entendido utilizando como modelo a formação das franjas de Fresnel na difração de um feixe ondulatório por uma borda (Fig. 3.4). No primeiro caso (Fig 3.4(a)) os elétrons têm baixa dispersão em energia (alta coerência de um canhão FEG) apresentando um importante efeito de interferência, formando picos afastados da posição da borda (delocalização). Por outro lado, o aumento da dispersão em energia (LaB<sub>6</sub>) reduz este efeito pela superposição de padrões de difração devidos à feixes em diferentes comprimentos de onda. Esta superposição resulta num rápido amortecimento das oscilações, e uma ou poucas franjas de Fresnel são visíveis (ver Fig. 3.4(b)). Em termos práticos, as oscilações geram artefatos que são imagens fantasmas da borda (ou planos atômicos num HRTEM) em posições afastadas da origem da perturbação da frente de onda. Este efeito de delocalização é agravado para o caso de defocalizações muito maiores, as quais são necessárias para obter imagens de resolução atômica no FEG-HRTEM, como exemplificado na Fig. 2.8. Este efeito é desprezível em nossas imagens.

Brevemente, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução permite fazer imagens da posição atômica de sistemas nanométricos, sendo, portanto uma ferramenta adequada para o estudo direto do arranjo atômico adotado por NF's metálicos.

Gostaria de destacar que esta etapa do projeto envolveu principalmente eu e o Dr. Daniel Ugarte. As amostras foram basicamente preparadas por mim e o técnico P. Silva, as fotos adquiridas principalmente pelo Dr. Ugarte e o J. Bettini e o processamento das imagens foram implementados por mim.

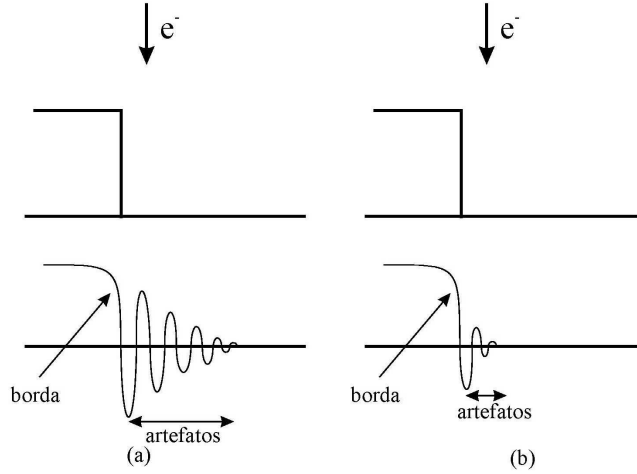


Figura 3.4. Formação da imagem de uma borda por um feixe de elétrons. (a) menor dispersão em energia. (b) maior dispersão em energia. Note que no segundo caso a borda é melhor definida.

### 3.3. Cálculos teóricos

Basicamente três aproximações foram usadas para realizar os cálculos teóricos requeridos para o desenvolvimento deste projeto. Os critérios para escolha basicamente eram o problema a resolver e o custo computacional.

Um dos métodos usados foi o “Embedded Atom Method” [2], um modelo simples que permite a compreensão dos efeitos físicos em sistemas metálicos. Ele tem sido aplicado com sucesso no estudo de propagação de defeitos e ruptura, formação de arranjos átomos em superfícies, reconstrução de superfícies.

Neste método, a energia da estrutura é dada por dois termos:

$$E = \sum_i F_i(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij})$$

O primeiro termo é a energia de ligação de um átomo devido à densidade eletrônica local onde o átomo se encontra imerso, sendo  $\rho$  a densidade local devido a todos os outros elétrons do sistema (superpostos linearmente) e  $F$  um funcional que determina a energia em função de  $\rho$  (energia de imersão). O segundo termo é a contribuição eletrostática de repulsão entre cargas efetivas devido aos núcleos dos átomos. Os funcionais podem ser determinados por cálculos de primeiros princípios, contudo a maioria dos autores trata estes parâmetros como empíricos [17]. Do ponto de vista computacional, este método se

resume a somas de potencial de pares, portanto, de fácil implementação. A implementação destes cálculos e o seu uso foram feitos por mim.

Com o objetivo de correlacionar teoricamente transporte elétrico com o arranjo atômico dos NF's metálicos, um dos problemas era como considerar nos cálculos a estrutura eletrônica de arranjos com até 150 átomos em alguns casos. Para isto, foi usada a aproximação introduzida por Emberly e Kirzcenow [3], que é baseada na "extended Hückel theory" [4]. A vantagem deste cálculo é ser semi-empírico, permitindo obter resultados em tempo razoável. Resumidamente, a estimativa da condutância é obtida pelo acoplamento dos orbitais dos NF's (consideradas como grandes moléculas) aos eletrodos (modelados como reservatório de elétrons). Estes cálculos foram realizados pelo Dr. Luis G.C. Rego e Alexandre R. Rocha do grupo de teoria do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Também foram realizadas simulações usando métodos *ab initio* de densidade funcional (DFT), onde foram empregados os pacotes de programas DMOL [6-8] e TITAN [9, 10]. Devido ao custo computacional destas técnicas, elas foram empregadas somente para NF's com poucos átomos, particularmente para cadeias de átomos suspensos. Estes cálculos foram feitos pelo Prof. Dr. Douglas S. Galvão e o Dr. Sergio B. Legoas do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física "Gleb Wataghin"/UNICAMP.

### 3.4. Sumário

Para estudo das propriedades elétricas e estruturais foram usados dois experimentos independentes. A condutância foi observada em NF's gerados pela técnica de MCBJ, onde as medidas podiam ser realizadas em ambiente limpo. Por outro lado, imagens do arranjo atômico dos NF's foram obtidas usando HRTEM resolvido no tempo. Para interpretar as medidas e correlacionar estas duas propriedades, foram empregadas diversas aproximações teóricas, além de terem sido explorados fatores puramente cristalográficos/geométricos para entender o comportamento do transporte elétrico dos NF's metálicos.



## 4. Geração de defeitos em nanofios metálicos

Em nanofios gerados por deformação mecânica de contatos metálicos, a condutância mostra conjuntos de patamares separados por saltos abruptos de  $\sim G_0$ . Estes saltos ocorrem simultaneamente à reestruturação atômica do NF [1, 2]. Além disso, os NF's têm mostrado uma dureza compatível somente com sistemas livres de defeitos [1]. Estes fatos indicam uma forte correlação entre as propriedades mecânicas dos NF's e o comportamento do seu transporte elétrico. Alguns destes problemas serão abordados neste capítulo, em particular a formação de defeitos estendidos.

### 4.1. Comportamento mecânico de nanofios gerados por deformação de contatos.

A deformação plástica em sistemas macroscópicos é associada principalmente à movimentação de deslocamentos, entretanto, NF's têm mostrado uma dureza somente compatível com sistemas livres deste tipo de defeitos [1-3]. Também já foi mostrado em resultados publicados que a deformação dos NF's metálicos ocorre em estágios de deformação elástica seguidos por reorganizações atômicas [1, 2, 4-7] e algumas simulações propõem que deslizamentos de planos e maclas são os principais mecanismos de absorção de energia elástica em NF's sob tensão [5-7]. Estas considerações sugerem que o comportamento mecânico dos NF's não é adequadamente descrito usando a convencional teoria do contínuo aplicada em engenharia de materiais e uma análise do arranjo atômico nestes sistemas é necessária.

A Fig 4.1 mostra um exemplo instrutivo da evolução de uma ponta de Pt gerada ao longo da direção [111]. A análise detalhada da sua formação mostrou que ela estava sob tensão mecânica e que o sistema se manteve sempre livre de defeitos nos quatro primeiros planos (contados a partir da ponta). A primeira formação de um defeito estendido foi observada no quinto plano (uma macla, indicado com uma flecha na Fig. 4.1 (d)), provavelmente provocada pela tensão mecânica. Subseqüentemente, um plano à esquerda

desaparece e uma cadeia de átomos suspensa é formada. Neste instante, o defeito que estava no quinto plano passa para o quarto plano, Fig. 4.1(e). Posteriormente, a ponta se rompe completamente (Fig. 4.1 (h)).

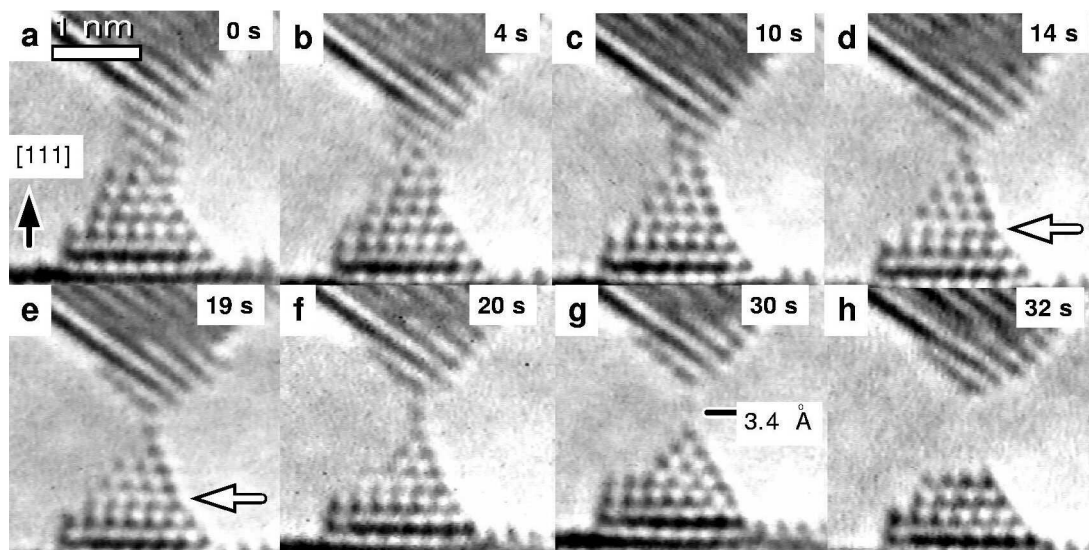


Figura 4.1. Imagens de resolução atômica da evolução de um contato de Pt terminado em um único átomo. Note a formação de maclas em planos longe da região mais fina do contato (indicadas com setas).

É importante destacar que a formação de defeitos em sistemas nanométricos deve ser analisada com cautela já que envolve poucos átomos ( $\sim 100$  para a ponta em questão). Além disso, nesta faixa de tamanho a superfície cumpre um papel importante no balanço energético [8]. Por isso, para uma melhor interpretação dos dados experimentais, as energias envolvidas na formação do defeito tipo macla foram estimadas usando EAM.

#### 4.2. Energia envolvida na formação de defeitos estendidos em NF's.

As energias envolvidas na formação do defeito foram estimadas usando “Embedded Atom Method” [9]. NF's foram modelados por sete planos hexagonais (111), seguindo um empacotamento perfeito (abcabcabc) ou com uma macla (abcabacba) em diferentes alturas da ponta. Nestes cálculos não foram considerados efeitos dinâmicos ou de relaxamento. O comportamento do sistema foi avaliado em função de diferença das energias de cada estrutura.

Para a construção dos modelos das pontas, alguns critérios foram considerados. Inicialmente, foram escolhidas as faces de menor energia de superfícies para definir a forma da ponta (modelo de Wulff [8]); que no caso da Pt são as faces (111), seguido das faces (100). Além disso, a estrutura deveria terminar em somente um átomo, fazendo com que as larguras das faces (100) fossem fixadas em dois átomos a partir da ponta, conforme esquematicamente mostrada no Fig. 4.2(a). Este arranjo é necessário para a formação de uma ponta terminando em um átomo. A formação de uma macla pode ser visto também com a rotação de  $60^\circ$  entre dois domínios cristalinos. Assim uma face (111) em um domínio (na ponta) se torna uma face (100) no outro domínio (na base) e vice-versa. Para

que exista perfeita superposição destas duas regiões, as larguras das faces da base foram determinadas pelas larguras das faces no plano da macla, conforme exemplificado na Fig. 4.2(b).

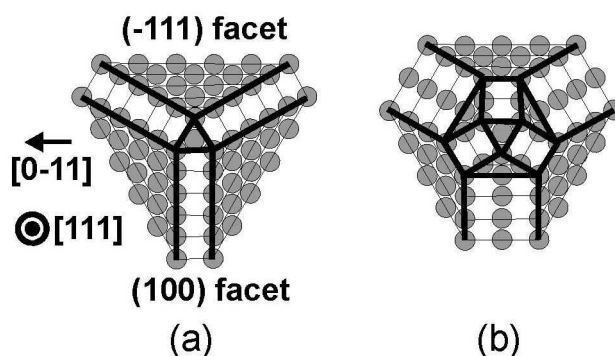


Figura 4.2 Exemplo do arranjo atômico proposto para o cálculo das energias necessárias para a formação de defeitos estendidos em uma ponta de Pt. (a) Arranjo necessário para a formação de uma ponta terminando em um átomo. (b) Exemplo da formação de uma macla no quarto plano, note a perfeita superposição das regiões separadas pelo defeito.

Devemos ressaltar que a imposição destas condições geométricas implicam que o número de átomos não deverá ser necessariamente igual para pontas com macla em diferentes planos. Além disso, a imposição geométrica na largura das faces (111) e (100) pode levar a configurações com facetamento desfavorável energeticamente [8].

As estimativas obtidas pelos cálculos usando EAM mostram que a ponta com defeito na quarta camada (AT4, Fig. 4.2(b)) é a configuração de menor energia. Isto ocorre porque a configuração necessária para a formação de uma ponta de um átomo gera um facetamento desfavorável (Fig. 4.2(a)), que poderia ser aceito próximo à ponta, onde o número de átomos é pequeno. Entretanto, o arranjo adotado na base de AT4 corresponde ao melhor facetamento para a Pt [8]. Do ponto de vista energético, AT4 (Fig. 4.2(b)) tinha energia  $\sim 0.160$  eV menor que a ponta da Fig. 4.2(a) e o custo energético para introduzir uma macla na quarta camada era de  $\sim 0.033$  eV. Desta forma, era preferível para o sistema introduzir um defeito na quarta camada, gerando um contato de um único átomo e mantendo o facetamento energeticamente favorável nas regiões mais grossas. Este tipo de comportamento é conhecido da literatura para nanopartículas metálicas, que ajustam as suas formas gerando defeitos estendidos tipo macla (icosaedros e decaedros), em função do balanço das energias de superfície das diferentes faces do material [8].

Na análise da formação de maclas para absorver a energia elástica gerado pela tensão mecânica, foi assumido que a estrutura inicial era aquela de menor energia (AT4); que se reestruturava para formar uma macla em outro plano. Desta forma, o rearranjo de AT4 para formar:

- a) AT3, representa uma variação de energia  $\Delta E \sim +34$  eV e uma perda de 6 átomos;
- b) AT5,  $\Delta E \sim +0.205$  eV e o número de átomos se conservando;
- c) AT6,  $\Delta E \sim +17.5$  eV e uma perda de 3 átomos.

Portanto, a reestruturação para formar AT5 é a primeira possibilidade para absorver a energia elástica. A formação de um defeito em AT3 representa uma diminuição importante no número de átomos da ponta, o que provavelmente seja o início do processo de ruptura. Estes resultados estão em excelente acordo com as observações experimentais, mostrando que a formação de defeito devido à tensão mecânica ocorrem sempre afastados da região mais fina do NF, sendo esta última sempre livre de defeitos.

4.3. Publicação associada: “Atomic Structure and Defect Generation in Pt Nanowires Produced by Mechanical Deformation”, submetida à revista “Applied Physics Letters”

# Atomic Structure and Defect Generation in Pt Nanowires Produced by Mechanical Deformation

Varlei Rodrigues<sup>1,2</sup> and Daniel Ugarte<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil and*

<sup>2</sup>*Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, BRAZIL*

We have used time-resolved high resolution transmission electron microscopy to study the atomistic aspects of the mechanical elongation process in platinum nanowires. The results indicate that accumulated stress is initially released by introducing twins located a few atomic planes away from the narrowest region, which always stays free of extended defects. Further elongation induces the apex reorganization, and finally the rupture. Using Embedded Atom approximation, we have analyzed the energetics associated to twin generation in pyramidal nanowires and the predictions showed an excellent agreement with the experimentally observed structural evolution.

PACS numbers: 62.25.+g, 68.37.Lp, 68.66.La, 61.72.Nn

The structural and mechanical properties of nanometric wires (NW's) represent a fundamental issue for the understanding of different phenomena such as friction, fracture, adhesion, etc [1]. Recently, new and strong motivation was raised in this field by the quantum conduction observed in metal NW's [2]. Theoretical and experimental studies have verified that the NW elongation occurs by elastic strain stages, followed by sharply defined yielding, originated by structural reorganizations [1, 3–5]. The plastic deformation of bulk materials is mainly associated to the motion of dislocations; in contrast, NW's display an enhanced strength whose value is consistent a system free of dislocations [3, 6, 7]. It has been suggested that at very low scales ( $\sim 10$  nm) dislocations should be suppressed completely because the involved stress are comparable to the intrinsic lattice strength and, the plastic deformation should be associated to collective slips of entire atomic planes or order-disorder transitions [4, 8]. Then, the deformation of nanosystems will not be properly described by continuum-based theories and, a microscopic analysis is required. However, most of the information on atomistic processes comes from molecular dynamics simulations where the elongation speed (m/s) is orders of magnitude larger than in experiments ( $< \text{nm/s}$ ) [1, 4, 5, 7, 9]. In this letter, we have used time-resolved High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) to get direct information of the atomic structure evolution during the stretching of Pt NW's. We have also analyzed the energetics associated to twin generation in this system.

The NW's were generated *in situ* in a HRTEM (JEM 3010 URP, 300 kV, 1.7 Å point resol., operating at LME/LNLS, Campinas, Brazil). In this approach, the microscope electron beam is focussed to generate holes in a self-supported thin metal film until a nanometric neck is formed between them [10]. The NW's (1-2 nm in diam.) spontaneously become thinner due to displace-

ments of the apexes, probably generated by low frequency oscillations of the thin film and/or by thermal gradients; we have no control on the direction or speed of the elongation. Real-time evolution was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s).

From the analysis of numerous HRTEM images, we have deduced that Pt nanoconstrictions are crystalline. As for the structural evolution during the elongation, FIG. 1 shows a very instructive example of a planar defect formation in atomic size NW's. Simulations have already shown that glide planes, and twins seem to be the mechanisms to release the accumulated elastic energy in NW's [4, 5]. The lower apex has a pyramidal shape, whose axis is along the [111] direction (hereafter called [111] tip). The horizontal lattice periodicity is  $2.4 \pm 0.1$  Å (Pt (111) spacing is 2.27 Å) and, the angular relations confirm that the pyramid is defined by a (111) and (100) facet at left and right respectively. The apex vertical movement generates the NW thinning, but a small shear movement (upper apex is gliding to the right) has induced the formation of a kink on the left apex side in FIG. 1a. Further deformation generates an atomically sharp tip formed by 7 atomic layers (FIG. 1c); the arrow indicates the formation of a twin defect at the 5<sup>th</sup> atomic layer (counting from the tip); the twin can be identified by the angular change of the right apex side. Additional elongation generates a glide plane movement of the whole tip (FIG. 1e), probably along the (11-1) plane. In analogy to Au [11, 12] and Ag [13], Pt also forms suspended atom chains with long inter-atomic distances in the 3.2-3.6 Å range (see FIG. 1d,e). After rupture (FIG. 1f), the twin defect annihilates and the tip reorganizes to form a truncated pyramid.

The formation of a twin has only been observed at the 5<sup>th</sup> layer (Fig. 1c) and 4<sup>th</sup> layer (Fig. 1d) of atomically sharp apexes; no twin was generated closer to the tip. A question that raises is whether this represents the transition size between the macroscopic plasticity mechanism and the nanometric scale one where extended defects cannot be sustained [1, 8]. To provide a deeper understanding of the twin location, we have analyzed the energetics

---

\*Electronic address: [ugarte@lnls.br](mailto:ugarte@lnls.br)

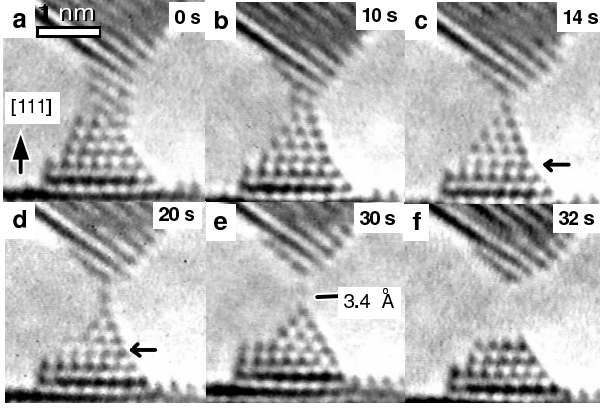


FIG. 1: Sequence of images showing the elongation and rupture of a [111] Pt NW under tensile stress with a minor shear component (observation axis [1-10]). In (c,d), the formation of a twin defect is marked with an arrow. See text for explanations.

associated to twin formation in Pt tips. In the experiments, the NW elongation occurs at an extremely slow rate of 1-5 Å/s; in consequence, kinetic factors may be neglected and, static calculations can be applied. For Au NW's the elastic stages are connected by yielding points occurring with a periodicity of  $\sim 2.5$  Å [3, 4, 8]. Then, in first approximation, we may consider that the atomic reorganizations lead to the inclusion of the additional atomic plane (distance between Au [111] plane is  $\sim 2.35$  Å), which allows a full release of the accumulated elastic energy. In these terms, the released energy (or energy increase due to the defect formation) can be derived by calculating the total energy differences ( $E_{tot,final} - E_{tot,init}$ ) between the initial and final apex structures, which will be both assumed to be unstrained. To evaluate the defect thermal stability, estimations of energy barriers would be necessary, but they are certainly much difficult to compute and, they would be out of the scope of this work.

We have used the Embedded Atom Method (EAM) to calculate the total energy of the system; the Pt potential was derived following the approach of Foiles *et al* [14, 15]. We have considered a twin located at different heights of a [111] Pt apex formed by 7 stacked layers which is lying on a perfect Pt substrate. The Pt atomic positions follow a geometrically perfect (or twinned) Pt lattice and, no structural relaxation has been considered. We are confident that our calculations will capture all the essential physics for the analysis.

HRTEM images provide a bi-dimensional projection of the atomic arrangement, but the three-dimensional structure is needed for the calculations. The apex morphology is determined by the crystal faceting [16], which can be easily determined using the Wulff construction [17]; for Pt, only [111] and [100] facets should be considered. However, additional factors must be taken into account to build an atomically sharp [111] tip. For example, the atom at the point sits at the center of regular

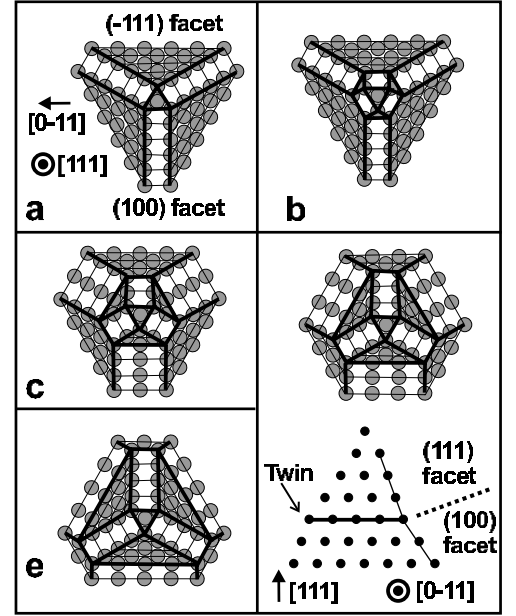


FIG. 2: Schematic draw of possible atomic arrangement of twinned [111] Pt NW's. The schemas in (a-e) are organized as a function of the twin height at the apex, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, 5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> layer respectively. Thin lines indicate the atomic layer and the thick lines mark the facet borders. Top and side views are shown in (d) for the 5<sup>th</sup> in order to perform a direct comparison with experimental images.

triangle (2<sup>nd</sup> layer), which is itself lying on an hexagon (3<sup>rd</sup> layer, see FIG. 2a) [16]; in this configuration, the 2<sup>nd</sup> layer is actually a twin. The triangular shape of the 2<sup>nd</sup> layer fixes the apex [100] facets width to be two-atom-row wide (FIG. 2a, AT2 apex). To generate twinned apexes, we must consider two crystal domains, a base and a tip. A twin can be seen as 60° rotation of one of the domains along the tip axis; in this way, the (111) (or (100)) facets of the tip become (100) (or (111)) facets at the base. Although the domains are rotated, they must have exactly the same cross-section at the twin. Briefly, the faceting pattern is determined by two geometrical constraints: a) an atomically sharp apex imposing that the tip domain must be identical to the equivalent region of the AT2 apex; b) the twin position, because the tip (100) (or (111)) facet width at the twin position will determine the width of the (111) (or (100)) facet at the base. In general terms, these apexes will not always follow the Wulff surface balance and, also the total number of atoms in the tips will not be constant (see Table I and FIG. 2b-e).

Table I includes the essential information derived from our energetic calculations. From the energy per atom ( $E_{at,n}$ ), we deduce that the apex twinned at the 4<sup>th</sup> layer (AT4) represents the lowest energy configuration. This can be easily explained because the AT2 apex has an unfavorable faceting (FIG. 2a) which may be accepted closer to the tip, but becomes unsustainable when more atoms are involved. Adopting the AT4 structure, the apex can both fill the need to generate a one-atom tip

TABLE I: EAM energy calculation for twinned Pt tips

| Twin Position (n) | Number of Atoms | Total Energy ( $E_{tot,n}$ ) [eV] | Energy per Atom ( $E_{at,n}$ ) [eV] |
|-------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 2                 | 99              | -561.826                          | -5.675                              |
| 3                 | 99              | -561.826                          | -5.675                              |
| 4                 | 105             | -596.178                          | -5.678                              |
| 5                 | 105             | -595.973                          | -5.676                              |
| 6                 | 102             | -578.662                          | -5.673                              |
| 4 and 5           | 105             | -596.165                          | -5.678                              |

and, also to optimize the base surface energy. Numerically, the energy gain from the apex surface reconfiguration is  $\sim 0.160$  eV while the cost of the twin is  $\sim 0.033$  eV. This emphasizes the fundamental role of the surface in the energy balance of the NW structure.

To analyze the elastic energy released by the twin generation, we will consider as initial state the lowest energy apex (i.e. AT4). Restructurations leading to AT2 or AT3 would release  $\sim 34$  eV, what is rather high, but it is mainly associated to the loss of 6 atoms (cohesive energy per atom 5.852 eV). In contrast, the formation of an AT5 tip conserves the number of atoms and allows a small energy release (0.205 eV). The generation of AT6 apex would allow a larger release (17.5 eV, loss of 3 atoms). This demonstrates that the apexes would be twinned in the minimal energy structure (AT4), as well as, in the defective configurations of lowest energy (AT5 and AT6); note that the twin is always away from the apex. When the twin shifts to narrower regions of the tip (ex. AT3), it induces the loss of 6 atoms, what may represent the starting of a possible rupture. The AT5 apex represents the first available structure to absorb accumulated stress; this is in excellent agreement

with our time resolved HRTEM observations which show that AT5 apex (FIG. 1d) is formed much before the NW thinning and rupture. As for the possible restructuration from AT4 to AT5 apexes, it is important to note that we are dealing with a very small system containing a majority of surface atoms. Then, it is better to visualize the twin as a rotation between two domains; this is certainly a very low energy cost process (and probably with a low energy barrier) for the small structures analyzed here. In this sense, our calculations show that there is a very small energy difference (0.01 eV) between AT4 and AT45 (apex containing twins at the 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> layers), so that this last configuration may provide a pathway to for the vertical displacement of the twin.

In summary, we have shown that the elongation of Pt NW's induce the formation of twins located a few atomic planes away from the narrowest constriction. These results imply that NW's would have a narrowest region free of extended defects (first 4 atomic planes for a [111] NW); this may have important consequences for quantum conductance studies. This NW region determines the conductance properties (i.e. the number of conducting channels) through its geometrical parameters; thus the NW quantum transport should be a very robust phenomena although NW's are generated by stretching. Our results also show that the wire would display a scattering plane (the twin) at the apex (or lead) and, then, it would not allow a full electron transmission coefficient, as it is frequently observed. We thank P.C. Silva and J. Bettini for assistance during the sample preparation and data treatment. We are indebted to J.A. Brum for stimulating discussions. Funded by LNLS, CNPq and FAPESP.

- 
- [1] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton *et al.*, Science **248**, 454 (1990).
  - [2] J. M. van Ruitenbeek in *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.-H. Meiwes-Broer, Cluster Physics (Spring-Verlag, Berlin, 2000).
  - [3] G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
  - [4] U. Landman in *Nanowires*, Vol. 340 of NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science, edited by P.A. Serena and N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
  - [5] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K.W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).
  - [6] S.P. Jarvis, M. A. Lantz, H. Ogiso, H. Tokumoto, and U. Dürig, Appl. Phys. Lett. **75**, 3132 (1999).
  - [7] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 26101 (2001).
  - [8] U. Dürig in *Nanowires*, Vol. 340 of NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science, edited by P.A. Serena and N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
  - [9] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, and T. N. Todorov, Phys. Rev. B **52**, 5036 (1995); M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995). A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **82**, 1538 (1999). E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001). S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **87**, 266101 (2001).
  - [10] Y. Kondo and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
  - [11] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
  - [12] V. Rodrigues, D. Ugarte, Phys. Rev. B. **63**, 73405 (2001).
  - [13] V. Rodrigues, A. R. Rocha, L. G. Rego, D. Ugarte, Phys. Rev. B. accepted (cond-mat/0201156).
  - [14] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B. **33**, 7983 (1986).
  - [15] P. R. Schwoebel, S. M. Foiles, C. L. Bisson, and G. L. Kellogg, Phys. Rev. B. **40**, 10639 (1989).
  - [16] V. Rodrigues, T. Fuhrer and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 4124 (2000).
  - [17] L. D. Marks, Rep. Progr. Phys. **57**, 603 (1994).

## 4.4 Sumário

Foi observado que a deformação mecânica de NF's de platina induz a formação de defeitos estendidos somente em planos distantes das regiões mais finas do nanocontato. A análise energética da formação de NF's também revelou que o arranjo atômico de menor energia envolve a formação de uma macla na base do contato. Em ambas as situações, a região mais fina do NF permanece livre de defeitos. Este fato tem importantes conseqüências para o estudo das propriedades de transporte elétrico em NF's.

Um dos principais fatores que determinam o comportamento da condutância em NF's é a região de menor constrição do contato, sendo a sua estrutura que determina o número de canais de condutância ocupados. Esta região permanece livre de defeitos, mesmo quando é submetido à tensão mecânica, explicando porque a quantização da condutância é um fenômeno robusto, sendo possível observá-lo em NF's gerados por deformação de contatos metálicos. Entretanto, a possibilidade da existência de um defeito estendido próximo à região de menor constrição, significa que existem planos de espalhamento. Consequentemente, a probabilidade de transmissão de elétrons não deve ser total ( $= 1$ ), explicando o deslocamento dos patamares nas curvas de condutância para valores menores que os múltiplos inteiros de  $G_0$ .

## 5. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância em NF's Metálicos

A principal proposta deste trabalho é o estudo da correlação entre o arranjo atômico e o comportamento da condutância em NF's gerados por deformação mecânica de contatos metálicos. Em um trabalho pioneiro já foi mostrado por Ohnishi *et al*, experimentalmente e de forma direta, que uma cadeia suspensa de átomos de ouro é responsável pela condutância de  $1 G_0$  [1]. Contudo, esta informação se limita a um único tipo de estrutura e a somente uma característica do transporte elétrico em NF's. Para aprofundarmos o entendimento sobre o transporte de elétrons nestes sistemas, precisamos saber quais são os arranjos atômicos adotados pelos NF's durante o seu alongamento. Neste capítulo são apresentados os estudos de NF's de ouro (seção 5.1) e prata (seção 5.2).

### 5.1. Arranjo Atômico e Condutância de NF's de Ouro

O estudo das estruturas adotadas pelos NF's foi iniciado com sistemas de ouro. Este metal foi escolhido principalmente por ser dúctil, facilitando a geração das nanoestruturas, e também por não ser reativo, o que simplifica o processo de preparação de amostras. Além disso, por ser um metal de número atômico elevado ( $Z = 79$ ) permite que sejam feitas imagens de HRTEM com alto contraste (seção 3.2). Todos estes fatos fizeram com que os estudos de NF's fossem realizados principalmente com ouro [2].

Brevemente, na seção 5.1.1 é apresentado o estudo das estruturas adotadas pelos NF's e na seção 5.1.2 o comportamento da sua condutância. O modelo correlacionando transporte elétrico e arranjo atômico é mostrado na seção 5.1.3. O artigo associado a este trabalho compõe a seção 5.1.4 e um sumário dos resultados é apresentado na seção 5.1.5.

### 5.1.1. Arranjo Atômico de NF's de Ouro

As análises de centenas de imagens de resolução atômica permitiram concluir que nos últimos estágios antes da sua quebra, os NF's de ouro são cristalinos e livres de defeitos [3], em excelente acordo com os resultados expostos no capítulo 4 para a platina. Também foi observado que os NF's de ouro só apresentam três tipos de arranjo atômico, onde a sua estrutura se ajusta para que um dos eixos cristalográficos: [100], [110] e [111] fique paralelo com a direção de alongamento (denominados NF [100], NF [110] e NF [111], respectivamente). A Fig. 5.1 mostra exemplos destas estruturas. Considerando um modelo simples, deve-se pensar que para um fio esticado numa direção arbitrária, o eixo assumido é aquele mais próximo da direção de alongamento. Nesta mesma linha de raciocínio, a preferência por estas três direções se justifica pensando que nos metais os átomos se arranjam sempre tentando aumentar o número de vizinhos e neste caso, os planos que têm maior empacotamento são (111), (100) e (110).

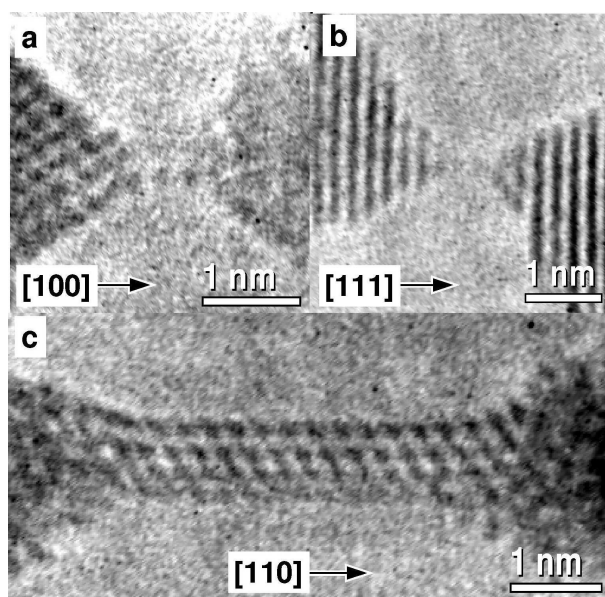


Figura 5.1. Imagens de resolução atômica dos três tipos de NF's de ouro observados. (a) NF [100]; (b) NF [111]; (c) NF [110]. Os NF's gerados ao longo da direção [100] e [111] apresentam forma de pirâmide, enquanto aqueles formados na direção [110] têm formato de tarugo.

Apesar de serem possíveis três tipos de NF's, foi observado que o seu comportamento e morfologia pode ser separados em dois grupos:

- i. NF's [100] e [111] formam contatos piramidais e mostram um comportamento dúctil; eles evoluem para contatos com diâmetro de um átomo, geralmente formando cadeias suspensas com 1 a 4 átomos de comprimento (Fig. 5.1(a) e 5.1(b));
- ii. NF's [110] apresentam forma de tarugo, que se rompe abruptamente quando têm 3-4 planos atômicos de diâmetro, similar a um material quebradiço (figura 5.1(c)).

As formas adotadas pelas três possíveis estruturas de NF's de ouro podem ser entendidas usando o modelo de Wulff [4]. Esta interpretação tem sido aplicada com sucesso para o estudo de partículas nanométricas, onde a morfologia é basicamente determinada pelas faces de menor energia do material [4]. Para o caso do ouro a superfície de menor energia é a (111), seguido da (100) [4]. Nesta aproximação, o caso ideal de facetamento para uma partícula de ouro seria um cubo-octaedro truncado de faces hexagonais regulares (Fig. 5.2).

Com base neste método, os NF's [111] foram modelados alternando-se três faces (111) e três faces (100). Esta construção pode ser visualizada como a extensão na direção [111] do cubo-octaedro, conforme esquematizado na figura Fig. 5.2(a). Analogamente, NF's [100] são formados por quatro faces (111), Fig. 5.2(b). A forma de tarugo do NF's [110] se deve à existência de duas famílias de planos (111) paralelas à direção de alongamento deste nanocontato (Fig. 5.2(c)), assim, para esta direção não é favorável gerar uma pirâmide, que leva formar um contato de um único átomo.

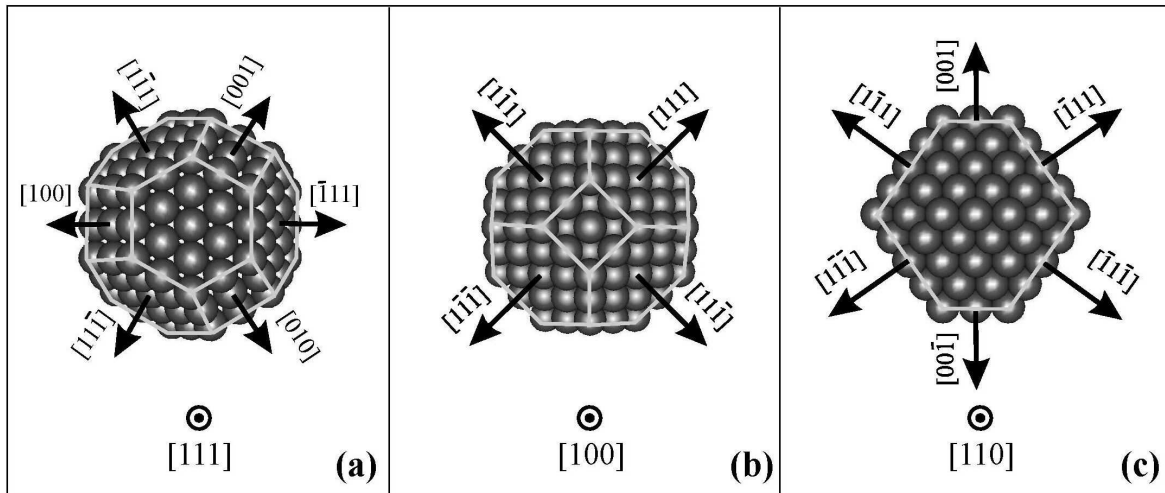


Figura 5.2. (a-c) cubo-octaedro truncado de faces hexagonais regulares vista na direção [111], [100] e [110] respectivamente. As faces [111] e [100] determinam a forma dos três tipos de NF's.

### 5.1.2. Transporte elétrico em NF's de Ouro

As medidas de transporte elétrico foram realizadas usando o UHV-MCBI. O experimento foi preparado para medir a condutância dos NF's antes da quebra, entre 0-2.5  $G_0$ . A amostra consistia de um fio de ouro (99.99 % de pureza e  $\phi = 75 \mu\text{m}$ ), o qual foi quebrado *in situ* em UHV. Nesta montagem, os NF's são gerados a partir de superfícies policristalinas e não existe controle, nem do ponto de contato, nem da direção de seu alongamento. A Fig. 5.3 mostra exemplos dos quatro tipos de evolução de condutância obtidos. Nelas é possível ver claramente os patamares, deslocados para valores menores que os múltiplos inteiros do quanta de condutância [5-8], separados por saltos abruptos.

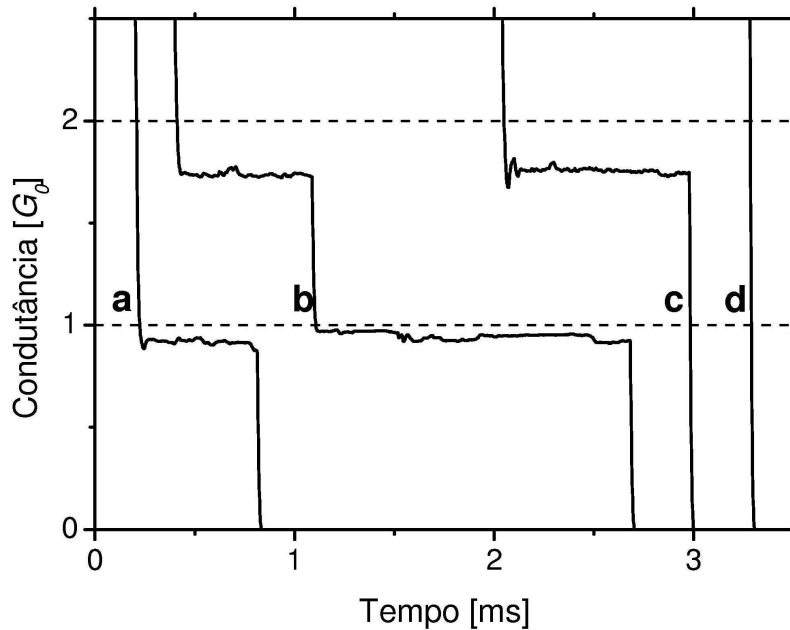


Figura 5.3. Curvas de condutância medidas usando o UHV-MCBI. (a) curva mostrando patamar somente em  $1 G_0$ . (b) patamar em  $1$  e  $2 G_0$ . (c) Curvas com patamar em  $2 G_0$ , não passando por  $1 G_0$ . (d) quebra abrupta do NF, nenhum patamar é observado.

### 5.1.3. Correlação entre estrutura e condutância

Com os estudos realizados usando microscopia de alta resolução foi possível reduzir o número de possíveis estruturas dos NF's de ouro para somente três. Igualmente foi mostrado que os três tipos podem ser separados em dois grupos bem definidos de comportamentos morfológicos e mecânicos. Estes resultados estimulam uma tentativa de correlacionar o perfil das curvas de condutância (Fig. 5.3) com os tipos possíveis de arranjos atômicos dos NF's.

Inicialmente, podemos considerar que contatos com um átomo de diâmetro têm condutância de  $1 G_0$  [1, 6, 7, 9-13], portanto, este comportamento seria esperado nos NF's [100] e [111] e não para NF's [110], que quebram abruptamente ainda grossos. Com este critério podemos distinguir curvas de condutância geradas por NF's com forma piramidal (Fig. 5.3(a,b)) daqueles gerados por tarugos (Fig. 5.3(c,d)). Para distinguir as curvas de condutância geradas por NF's [100] daquelas geradas por NF's [111], podemos considerar que a condutância é de alguma forma determinada pela área da seção transversal do nanocontato [7, 14-17]. Considerando um modelo bastante simples, antes de formar um contato de um átomo, os NF's [111] passam por um contato com três átomos, enquanto que os NF's [100] passam por um contato com quatro átomos. Neste caso, podemos supor que os NF's [111] são os melhores candidatos para apresentar uma evolução gradual e mostrar patamares em  $2$  e  $1 G_0$  (Fig. 5.4 (b)).

Para verificar experimentalmente este modelo, uma análise estatística da ocorrência destes padrões de condutância foi empregada. Como já citado na seção anterior, nos experimentos usando o UHV-MCBI não há controle na orientação cristalográfica dos

pontos onde os NF's são gerados e tampouco na sua direção de deformação. Portanto, não há motivo para que um tipo de NF seja gerado preferencialmente e a probabilidade de formação de cada um deveria ser proporcional à multiplicidade da orientação cristalográfica: 3 para [100], 4 para [111] e 6 para [110]. Brevemente, 4/13 (31%) dos NF's gerados em um experimento de transporte devem ser NF's [111] e mostrar patamares de condutância em 2 e 1  $G_0$  (Fig. 5.3(b)); 3/13 (23%) devem ser NF's [100] e apresentar somente patamar de condutância em 1  $G_0$  (Fig. 5.3(a)) e finalmente, 6/13 (46%) devem ser tarugos e não apresentarem patamar de condutância em 1  $G_0$  (Fig. 5.3(c-d)).

Estas previsões foram verificadas experimentalmente em diversas séries de 500 medidas obtidas usando o UHV-MCBJ. As curvas foram separadas visualmente em função do perfil e calculada a razão de ocorrência de cada tipo, o que mostrou uma excelente concordância com o modelo proposto, conforme mostrado na tabela abaixo.

Análise estatística da ocorrência de cada tipo de NF

|                 | NF[100]<br>somente 1 $G_0$ | NF [111]<br>1 & 2 $G_0$ | NF [110]<br>sem 1 $G_0$ |
|-----------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Expected values | 23 % (7/13)                | 31 % (4/13)             | 46 % (4/13)             |
| Series 1        | $18 \pm 2$ %               | $34 \pm 2$ %            | $48 \pm 2$ %            |
| Series 2        | $23 \pm 2$ %               | $33 \pm 2$ %            | $44 \pm 2$ %            |
| Series 3        | $19 \pm 2$ %               | $31 \pm 2$ %            | $50 \pm 2$ %            |

No entanto, é necessário enfatizar que isto só ocorre para as medidas obtidas até poucas horas após a quebra da amostra, apesar do ambiente extremamente limpo de UHV. Depois de algumas horas (3-4 hs), curvas com patamares em 1  $G_0$  passam a ser preponderantes e sinais de contaminação são denotados pelo aparecimento de patamares em 0.1-0.2  $G_0$ , Fig. 5.4. Isto demonstra a importância da qualidade da limpeza das superfícies onde os NF's são gerados.

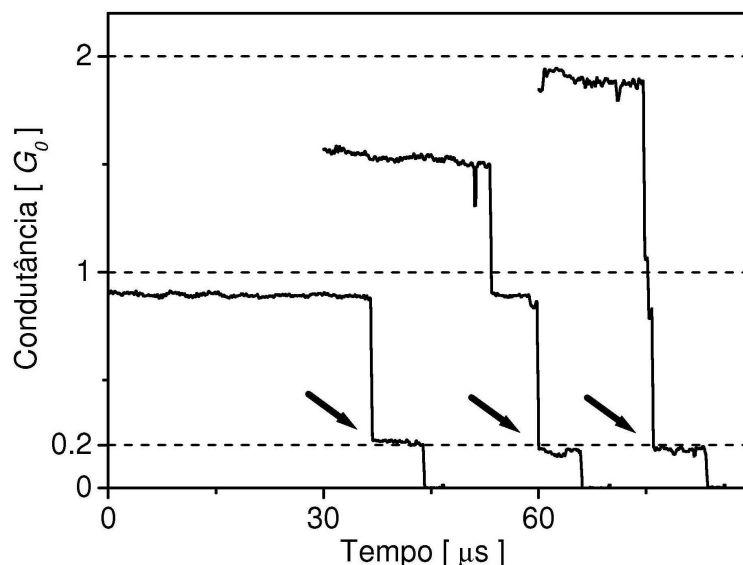


Figura 5.4. Curvas de condutância medidas várias horas após a quebra da amostra. As curvas mostram patamares muito abaixo de 1  $G_0$ , em 0.1-0.2  $G_0$  (setas), indicando contaminação.

5.1.4. Publicação associada: “Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires”

# Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires

Varlei Rodrigues,<sup>1,2</sup> Tobias Fuhrer,<sup>1</sup> and Daniel Ugarte<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13083-970 Campinas SP, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil

(Received 14 April 2000)

We have used high resolution transmission electron microscopy to determine the structure of gold nanowires generated by mechanical stretching. Just before rupture, the contacts adopt only three possible atomic configurations, whose occurrence probabilities and quantized conductance were subsequently estimated. These predictions have shown a remarkable agreement with conductance measurements from a break junction operating in ultrahigh vacuum, corroborating the derived correlation between nanowire atomic structure and conductance behavior.

PACS numbers: 68.65.+g, 61.16.Bg, 73.50.-h

Metallic nanowires (NW) display interesting quantum phenomena that may be exploited to generate novel electronic devices. NWs can be easily generated by putting in contact two surfaces which are subsequently pulled apart. During the NW elongation, the conductance displays flat plateaus and abrupt jumps, which take a value of approximately a conductance quanta  $G_0 = 2e^2/h$  (where  $e$  is the electron charge and  $h$  is Planck's constant) [1].

Several approaches have been used to study the conductance of metal NWs, showing conductance curves having plateaus and jumps, but displaying different profiles [2–7]. Thus, statistical methods are applied to analyze the average behavior [8,9], hindering a detailed study of NW transport properties [3]. Rubio *et al.* [5] have shown that abrupt conductance jumps are associated with a mechanical force relaxation; this has been attributed to atomic rearrangements whose nature is not yet fully understood, although many molecular dynamic simulations have been undertaken [2,4,8–13].

Recently, Onishi *et al.* [14] have used a simplified scanning tunneling microscope (STM) to generate gold NWs *in situ* in a high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) while simultaneously recording the conductance. These studies revealed the existence of suspended gold atom chains whose conductance was  $\sim 1G_0$  [14,15]. However, using a STM-based TEM sample holder [14,16], it will certainly be very difficult and time consuming to get a representative sampling of all possible NW structures. A major difficulty is the NW lifetime, which must be compatible with the HRTEM image acquisition requirements: (a)  $\sim 0.5$ – $1.0$  s for high quality micrographs, or (b)  $0.033$  s for individual video frames. In conductance experiments using dedicated STMs, a conductance curve lasts tens to hundreds of ms [17].

Only a weak relation has been established between structure evolution and the conductance curve profile. It would be worthwhile to understand the factors governing the conductance behaviors derived from a typical transport experiment [3,6,7,17], where a relevant physical aspect would be the structure of the touching surfaces, as well as their relative crystallographic orientation. These

parameters cannot be controlled, and certainly they lead to the generation of a different NW atomic arrangement for each measurement; then the related conductance curve is not repetitive [2–4,6–9].

In this work, we have addressed the correlation between gold NW structure and the quantized conductance behavior. Using HRTEM, we have observed that just before rupture there are only three possible NW structures and, by means of simple crystallographic arguments, we have explained the adopted atomic arrangement and predicted their occurrence probability. Subsequently, we have estimated their conductance evolution; these predictions showed a remarkable agreement with transport measurements from a mechanically controllable break junction (MCBJ) [6,18] operating in ultrahigh vacuum (UHV).

We have generated NWs *in situ* in a HRTEM by focusing the electron beam (current density  $120 \text{ A/cm}^2$ ) on different sites of a self-supported metal thin film (making holes and allowing them to grow [14,19]) until a nanometric neck was formed inside or between grains, and then reduced the electron beam intensity ( $30 \text{ A/cm}^2$ ) in order to perform the image acquisition. We have used a polycrystalline gold film (5 nm thick, average grain size 50–100 nm) in order to generate NW with different elongation directions or formed between grains with different orientations. An enhanced NW stability is obtained due to the monolithic structure of the system formed by the NW, the apexes, and the surrounding region of the metal film. Although the electron current is diminished, the NW apexes spontaneously show relative displacement/rotation inducing a slow elongation and thinning of the constriction between them. These movements are probably due to a thermal deformation of the whole thin film. This fact, as well as the long NW lifetime ( $\sim \text{min}$ ), suggests that the electron beam does not induce important structural changes and that the NW evolution can be mainly attributed to strain. In addition, the intense electron irradiation is also helpful to clean the gold nanostructures, because it transforms an *a-C* contamination (if present) into spherical multishell fullerenes [20]. Our HRTEM observations were performed using

a JEM 3010 ARP (LME/Lab. Nac. Luz Síncrotron, Campinas, Brazil). All presented micrographs were acquired using a CCD camera (Gatan MSC 794,  $\sim 1$  s acquisition time); also a TV camera (Gatan 622SC) was used for time resolved HRTEM recordings.

NW transport experiments were performed using a UHV-MCBJ [18] ( $<10^{-10}$  mbar), where a  $\phi = 75 \mu\text{m}$  gold wire (99.99%) was broken *in situ* and subsequently NWs were generated from these clean surfaces. The electronic measurement system consists of a homemade voltage source and a current-voltage converter associated with an 8 bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The applied voltage was 100 mV, and the conductance was measured in the  $[0, 2.7] G_0$  range with a relative error  $(\Delta G/G) \sim 10^{-4}$ .

The generation of NWs in the HRTEM is very efficient and the recording of atomic resolution images is possible due to their slow elongation and long lifetime (evolution from a few atoms thick neck to rupture takes 1–30 min). Figure 1 shows a series of snapshots of a complete elongation process of a NW along the  $[111]$  direction (henceforth noted  $[111]$  NW), where the neck shows the expected biconical structure [13,21].

The analysis of numerous HRTEM images (more than 300) pointed out that during the final stretching steps (a) gold NWs are crystalline and free of defects [22], and (b) three distinct NW structures are merely observed, because the atomic arrangement adjusts such that one of the  $[111]/[100]/[110]$  gold zone axes lies approximately parallel to the elongation direction, independent of the

apex crystal orientation. This agrees with physical intuition of metal atom behavior, because these directions allow the highest gold atom packing at the constriction cross-section plane. The structural adjustment is mainly concentrated around the narrowest neck region, because there the energy cost would be lower. Figures 2(c)–2(e) display an example where the NW has initially a rod shape  $[[110]$  NW, Fig. 2(c)]. As the apexes are moving horizontally in opposite directions, they induce an out-of-axis NW elongation in such a way that the apex tip structure becomes oriented with a  $[111]$  axis close to the stretching direction [Fig. 2(e)]. This can be verified by a  $\sim 5^\circ$  rotation (clockwise) of the upper apex (111) planes between Figs. 2(c) and 2(e).

In addition, using time resolved HRTEM, we have observed that NWs along the  $[111]$  and  $[100]$  directions show a ductile behavior, generating constrictions with bipyramidal shape [Fig. 1 and 2(a)] that gradually evolve to one-atom-thick constrictions [Figs. 2(a)–2(e)]. These contacts frequently adopt a chain structure (2–4 atoms long, bond distance  $\sim 0.36$  nm) in agreement with previous UHV-TEM results [14]. In contrast, when the elongation is parallel to a  $[110]$  direction, NWs always display a rodlike morphology [16,19] with aspect ratios in the 3–10 range [Fig. 2(b)]. Also the rupture process is unlike, because time-resolved HRTEM has shown that thin  $[110]$  NWs seem to be brittle, breaking abruptly when they are still 3–4 atoms thick.

All the observed neck morphologies can be deduced by means of the geometrical Wulff construction, which has been extensively applied to predict gold nanoparticle faceting [23]. In these terms, it can be derived that

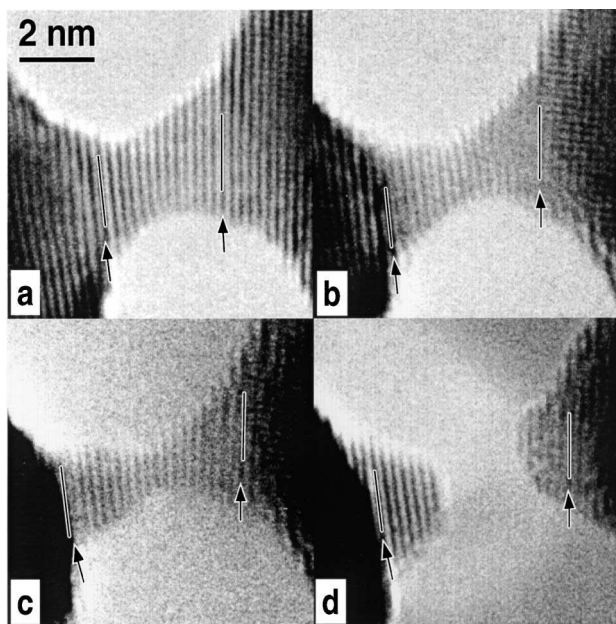


FIG. 1. (a)–(d) NW evolution when stretched along the  $[111]$  direction; atomic positions appear dark: 0, 120, 193, and 215 s. The neck is formed by  $\sim 12$ , 16, 18 planes from (a) to (c) (counted between two undeformed regions indicated by arrows). After the rupture (d), the two apexes reorganize and retract.

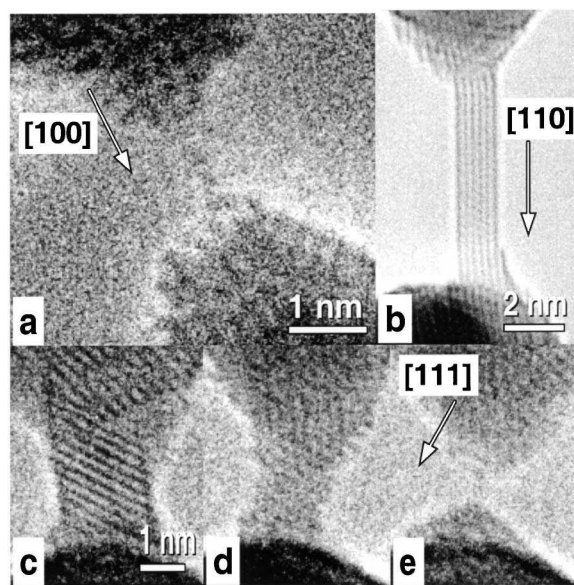


FIG. 2. HRTEM images of gold NWs; atomic positions appear dark. (a)  $[100]$  atom-chain NW; (b) rodlike  $[110]$  NW; (c)–(e) temporal evolution of a NW formed when the apexes are sliding: 0, 17:12, and 24:15 min, respectively.

[111] and [100] wires form bipyramidal constrictions. A [111] NW [Fig. 3(a)] would be composed of two pyramids faceted by alternating 3 (111) and 3 (100) facets, while for [100] NWs the pyramids are generated by four low energy (111) facets [Fig. 3(b)]. The pillar shape of [110] NWs is due to two families of low energy (111) planes that lie parallel to the wire axis and, consequently, bipyramidal short constrictions become energetically unfavored. Three probable minimal cross sections for [110] wires are proposed in the left part of Fig. 3(c). The one marked 8/6 corresponds to the [110] projection of an  $\text{Au}_{38}$  truncated cuboctahedron [23]; this pillar would be generated by the alternate stacking of atomic planes with 8 and 6 atoms [marked with different tones in Fig. 3(c)]. A side-view projection of the two smaller rods (aspect ratio 2.5) is also presented. It must be noted that the minimal cross section of [110] NWs seems to be always larger than the one-atom-thick contacts allowed by [111] or [100] orientations.

It is now tempting to associate the proposed atomic arrangements with transport properties. Several studies have predicted that for gold, a monovalent metal, one-atom-thick contacts should have a conductance close to a single quantum [1,10,14,17,24–27]. On this simple basis, [111] and [100] NWs are expected to display a  $\sim 1G_0$  conductance plateau, but [110] wires should not.

To provide a deeper understanding of NW conductance, it is necessary to compare conductance measurements with the expected transport properties of the three different NW

structures mentioned above. A quantitative way to do so could be based on the statistical analysis of the occurrence of each NW type. We must emphasize that due to the complexity of NW experiments, the analysis of average behaviors has already been extensively applied in this field [3,8,9,15]. To estimate the NW appearance rate, we must take into account that there is no control of the crystal orientation of the surfaces generating the NWs in most of the used setups [2–9]. Thus there is no reason to suppose that a particular orientation would be dominant and that the final NW structural type would be determined by the closest zone axis to the elongation direction, as indicated by our HRTEM results. Hence, the appearance rate of each NW type becomes proportional to the multiplicity of the zone axis, namely 4 for the [111], 3 for the [100], and 6 for the [110] direction, with a total number of 13 possibilities. Briefly, we would expect that 7/13 ([111] and [100] NWs) of the generated wires should show a conductance plateau at  $1G_0$ .

To measure the curve profile occurrence, we have acquired several series of 500 conductance curves and simply counted the number of curves displaying the last conductance step close to  $1G_0$  (visual analysis). The vast majority of the curves could be easily classified, because they showed flat plateaus close to the integer multiples of  $G_0$  (Fig. 4). Some curves displayed rather noisy but horizontal plateaus [Fig. 4(b)], which were classified by their mean value; small shoulders were neglected [arrowed in Fig. 4(a)]. The results of our analysis are shown in Table I, and they show a remarkable agreement with our model (7/13 or 54%). Also, an important fraction ( $\sim 1/3$ ) of the remaining 6/13 of the curves, associated with rodlike NWs, show a final step at  $2G_0$  [e.g., Fig. 4(c)], indicating that this conductance value should be the minimal observable conductance plateau of [110] NWs; nevertheless, this study does not allow one to get any information about the atomic structure.

It would also be very interesting to discriminate among the conductance curves displaying a  $1G_0$  plateau, which ones are generated by the [100] or the [111] NWs. In a rather simple view, the neck cross-section variation must

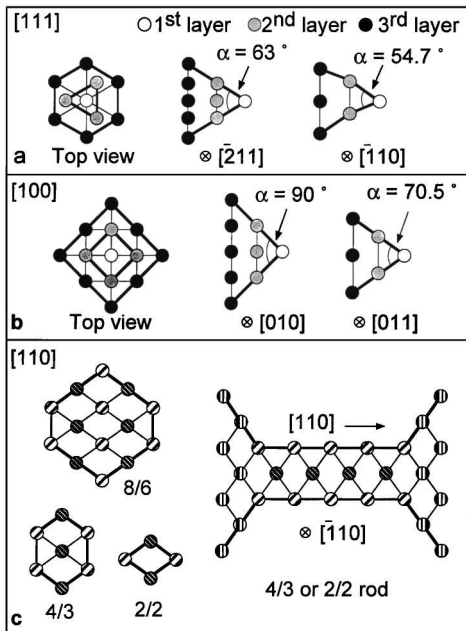


FIG. 3. Schema of possible atomic arrangement of gold NWs: (a) [111]; (b) [100]; (c) [110]. Top and side views are shown, also the observation axes and opening tip angles ( $\alpha$ ) are indicated. In (a) the tip atom sits at a hexagonal site. In (c) the left part shows the cross section of three possible [110] NWs, while a side view of the smaller rods is shown in the right part.

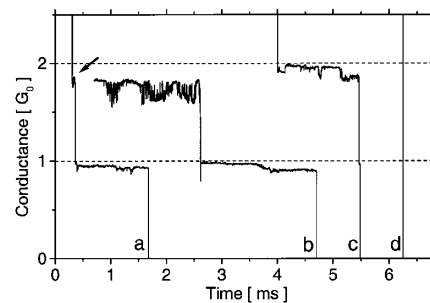


FIG. 4. Typical examples of gold NW conductance behaviors measured using the UHV-MCBI. (a) single step at  $\sim 1G_0$ ; (b) staircase profile with plateaus at  $\sim 2G_0$  and  $\sim 1G_0$ ; (c) last conductance plateau lying close to  $2G_0$ ; (d) abrupt NW rupture.

TABLE I. Statistical analysis of conductance curves.

|                 | Plateau at $1G_0$ | Plateaus at $1G_0$ & $2G_0$ |
|-----------------|-------------------|-----------------------------|
| Expected values | 54% (7/13)        | 31% (4/13)                  |
| Series 1        | $(52 \pm 2)\%$    | $(34 \pm 2)\%$              |
| Series 2        | $(56 \pm 2)\%$    | $(33 \pm 2)\%$              |
| Series 3        | $(50 \pm 2)\%$    | $(31 \pm 2)\%$              |

somewhat be related to the curve profile [2,8,11,13,27]. As [111] NWs display lower opening angles (see Fig. 3), they are the best candidates to display curves with steps at  $1G_0$  and  $2G_0$  (staircase profile, this definition neglects the conduction channel degeneracy [3] that has not been detected for gold [8,9,14,17,28,29]). The occurrence of conductance curves showing two plateaus, at  $\sim 2G_0$  and  $\sim 1G_0$ , showed a remarkable agreement with the predicted value (4/13 or 31%) for [111] NWs (see Table I).

It must be remarked that the agreement with our model is obtained only when the gold surfaces are actually very clean. This is attained only during the first few hours after the initial wire fracture despite working in UHV [18]. Afterwards, some kind of contamination is evidenced by the additional plateaus at  $\sim (0.1-0.2)G_0$  whose occurrence increases with the time. Then, the percentage related to the  $1G_0$  plateau increases significantly ( $\sim 65\%-70\%$ ).

In summary, we have observed that just before rupture gold nanowires are crystalline and display only three possible atomic configurations where either [100], [110], or [111] directions lie approximately parallel to the elongation direction. Besides, NW mechanical behavior may be ductile or brittle, depending on the orientation. Using a simple crystallographic model, we have been able to estimate the NW atomic arrangement, conductance behavior, and occurrence probabilities. Comparisons with a typical experiment showed a remarkable agreement, indicating that it is possible to establish a correlation between the NW atomic arrangements and the conductance behavior for the final elongation steps. This statistical accordance corroborates the consistency of our model, providing a novel approach to analyze individual conductance curves instead of looking to average behavior [3,7-9]. This will stimulate more studies discriminating among structural and electronic effects and how they manifest in the conductance curve. This represents a fundamental issue to improve the understanding of several remaining open questions, such as deviations from perfect quantization [3,17,27,30] or valence band effects [24,25,27].

We thank CNPq and FAPESP (Contracts No. 1996/12546-0 and No. 1998/13501-6) for financial support. T.F. is grateful to the LNLS for funding. Professor

W.A. de Heer is gratefully acknowledged for stimulating discussions.

\*To whom correspondence should be addressed.

Email address: ugarte@lnls.br

- [1] H. van Houten and C. Beenakker, Phys. Today **49**, No. 7 22 (1996).
- [2] L. Olesen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- [3] J. M. Krans *et al.*, Nature (London) **375**, 767 (1995).
- [4] J. I. Pascual *et al.*, Science **267**, 1793 (1995).
- [5] G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [6] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **69**, 140 (1992).
- [7] J. L. Costa-Krämer *et al.*, Surf. Sci. **342**, L1144 (1995).
- [8] M. Brandbyge *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995).
- [9] K. Hansen *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- [10] T. N. Todorov and A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett. **70**, 2138 (1993).
- [11] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, and T. N. Todorov, Phys. Rev. B **52**, 5036 (1995).
- [12] U. Landman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1362 (1996).
- [13] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).
- [14] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature (London) **395**, 780 (1998).
- [15] A. I. Yanson *et al.*, Nature (London) **395**, 783 (1998).
- [16] T. Kizuka, Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998); T. Kizuka *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R7398 (1997).
- [17] C. J. Muller *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 1022 (1996).
- [18] V. Rodrigues, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1999; V. Rodrigues and D. Ugarte, Rev. Sci. Instrum. (to be published).
- [19] Y. Kondo and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
- [20] D. Ugarte, Nature (London) **359**, 707 (1992).
- [21] U. Landman *et al.*, Science **248**, 454 (1990).
- [22] U. Durig, in *Nanowires*, edited by P. A. Serena and N. Garcia, NATO ASI Series (Kluwer, Dordrecht, 1997), Vol. 340, pp. 275-300.
- [23] L. D. Marks, Rep. Prog. Phys. **57**, 603 (1994).
- [24] C. Sirvent *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 16086 (1996).
- [25] E. Scheer *et al.*, Nature (London) **394**, 154 (1998).
- [26] H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, J. Phys. Chem. B **103**, 8814 (1999).
- [27] A. Levy Yeyati, A. Martin-Rodero, and F. Flores, Phys. Rev. B **56**, 10369 (1997).
- [28] A. I. Yanson and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **79**, 2157 (1997).
- [29] J. M. van Ruitenbeek *et al.*, in *Nanowires* (Ref. [22]), Vol. 340, pp. 251-261.
- [30] W. A. de Heer and D. Ugarte, in *Nanowires* (Ref. [22]), Vol. 340, pp. 227-236; W. A. de Heer, S. Frank, and D. Ugarte, Z. Phys. B **104**, 469 (1997).

### 5.1.5. Conclusão Parcial - Ouro

Neste trabalho foi estabelecido, pela primeira vez, que os possíveis arranjos atômicos assumidos pelos NF's de ouro são somente 3. Igualmente foi mostrado que o seu comportamento mecânico depende da orientação de sua formação, podendo ser dúctil em um caso e quebradiço em outro. Estes resultados são de grande importância para auxiliar na modelagem de nanosistemas. É importante destacar que a morfologia assumida pelos NF's é, predominantemente, determinada pela energia de superfície das faces do material em estudo, como é bem conhecido para nanopartículas [4]. Além disso, este trabalho configura a primeira correlação completa entre arranjo atômico e o comportamento elétrico de NF's de ouro para os últimos estágios antes de sua ruptura. Estes resultados permitem determinar individualmente o tipo do NF correspondente a certo comportamento de condutância, ao invés de analisar o comportamento estatístico do sistema [5, 15, 18-19]. Como contribuição geral para o desenvolvimento da área, o trabalho enfatiza a importância de se considerar a estrutura adotada pelos NF's para entender o transporte elétrico destes sistemas.

Para avaliarmos a extensão dos modelos propostos seria importante ampliar o seu uso, como por exemplo, para um sistema similar ao ouro, monovalente e com estrutura idêntica (fcc), mas com energia de facetamento diferente, como a prata. Este estudo é apresentado no próximo tópico.

## 5.2. Arranjo Atômico e Condutância em NF's de Prata

A morfologia assumida por estruturas metálicas nanométricas tem sua principal origem nas energias de superfície das diferentes faces do material [4]. Este fato é bem conhecido em física de nanopartículas [4] e foi utilizado para explicar a morfologia assumida pelos três tipos de NF's de ouro (seção 5.1.3). Com o objetivo de demonstrar o papel fundamental da estrutura no comportamento da condutância dos NF's metálicos, procedemos ao estudo da prata, que tem estrutura cúbica de face centrada e é monovalente como o ouro, mas as energias de superfície são diferentes. No ouro a face (111) possui menor energia, seguida da face (100), na prata se observa o mesmo, mas uma menor diferença entre eles [20].

### 5.2.1. Arranjo Atômico de NF's de Prata

As análises de centenas de imagens de NF's de prata mostraram que eles também eram cristalinos e livres de defeitos antes da ruptura. Foram observados que:

- i. NF's ao longo da direção [100] evoluem para formar contatos pontuais antes da ruptura (Fig. 5.5);
- ii. NF's formados ao longo da direção [111] rompem abruptamente quando ainda são grossos;
- iii. são formados NF's ao longo da direção [110], apresentando forma de tarugo e constituindo a maioria dos NF's observados (Fig. 5.6).

Estes resultados mostram importantes diferenças em relação ao ouro, principalmente o fato de NF's ao longo da direção [111] romperem abruptamente, não formando contatos de um único átomo. Provavelmente estas diferenças têm sua origem nas energias de superfície de cada metal.

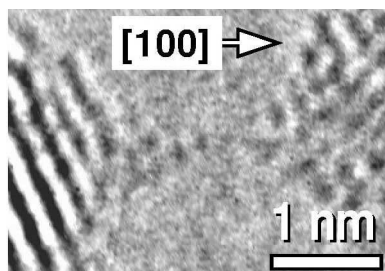


Figura 5.5. Imagem de resolução atômica de um NF de prata gerado na direção [100] formando uma cadeia suspensa de átomos.

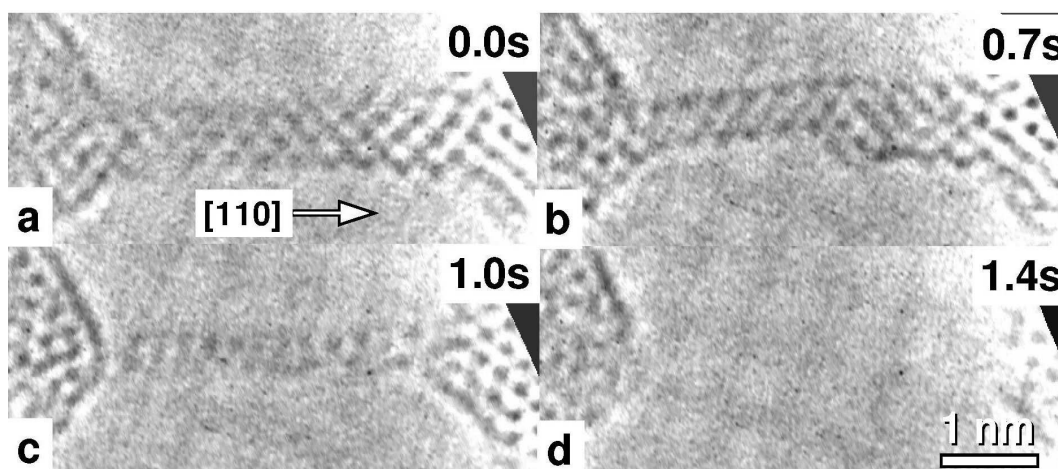


Figura 5.6. Sequência de imagens de resolução atômica de um NF de prata gerado na direção [110]. Note que eles mostram forma de tarugo.

NF's gerados ao longo da direção [110] (denominados: tarugos) foram observados muito freqüentemente e por isso foram estudados em maior detalhe. Eles foram modelados usando a construção de Wulff [4] (empregada com sucesso no caso do ouro). Para deduzir a forma esperada para os tarugos de prata, vamos considerar inicialmente qual o facetamento ideal de uma partícula deste metal: um cubo-octaedro truncado de faces triangulares regulares, mostrado na Fig. 5.7(a). As Figs. 5.7(b-f) mostram a seqüência de arranjos atômicos esperados em cada etapa da redução do diâmetro dos NF's, obtidas pela eliminação sucessiva de planos atômicos paralelos à direção do eixo do tarugo. Nesta figura as diferentes estruturas são notadas pelo número de átomos em cada plano que constitui o NF. Por exemplo, na Fig. 5.7(a), o NF é composto por planos com 11 e com 8 átomos intercaladas sucessivamente, portanto chamado 11/8. As estruturas propostas nas Figs. 5.7(c-d) correspondem as duas primeiras imagens observadas nas medidas de microscopia (Fig. 5.6), entretanto não foi possível afirmar qual das estruturas, se a 5.7(e) ou a 5.7(f), corresponde ao próximo arranjo atômico, ou se ambas podem ser observadas. A dificuldade na escolha se deve ao baixo contraste obtido na imagem 5.6(c).

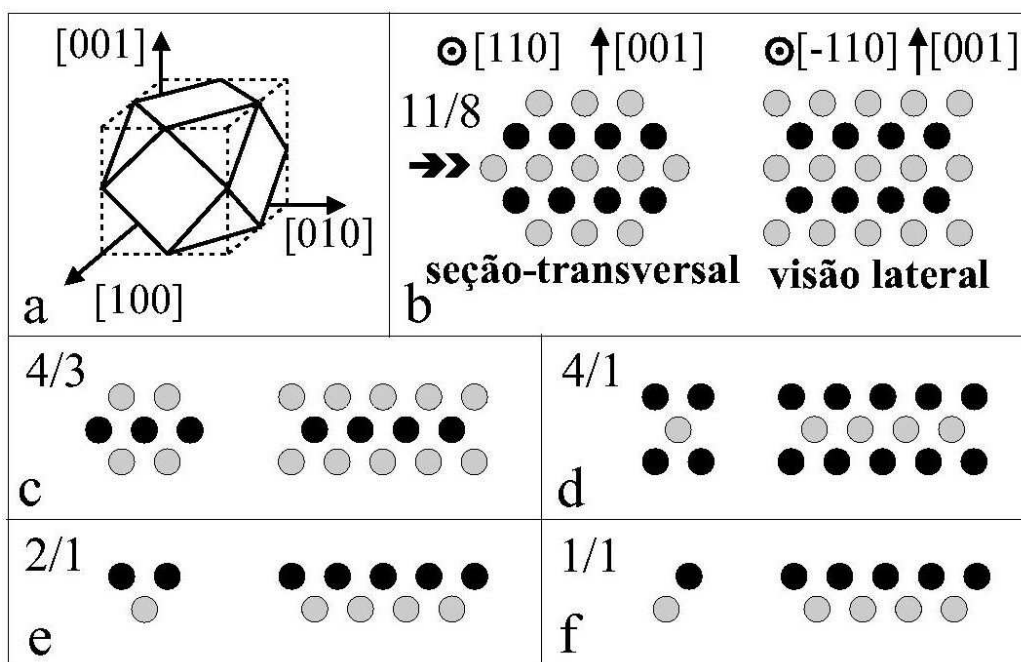


Figura 5.7. (a) facetamento esperado em uma nanopartícula de prata usando o modelo de Wulff. (b-f) visão da seção-transversal e lateral dos arranjos atômicos propostos para os NF's gerados ao longo da direção  $[110]$ .

### 5.2.2. Transporte elétrico em NF's de Prata

As medidas de transporte em NF's de prata também apresentaram resultados diferentes dos observados em ouro. A Fig. 5.8(a) mostra o histograma global correspondente às medidas de transporte elétrico de 500 NF's gerados consecutivamente, usando UHV-MCBI. Neste gráfico pode ser notada a existência de picos em  $\sim 1 G_0$ ,  $\sim 2.4 G_0$  e  $\sim 4 G_0$ , enquanto que o pico usualmente encontrado no ouro, abaixo de  $2 G_0$ , está ausente (ver Fig. 5.8(b)).

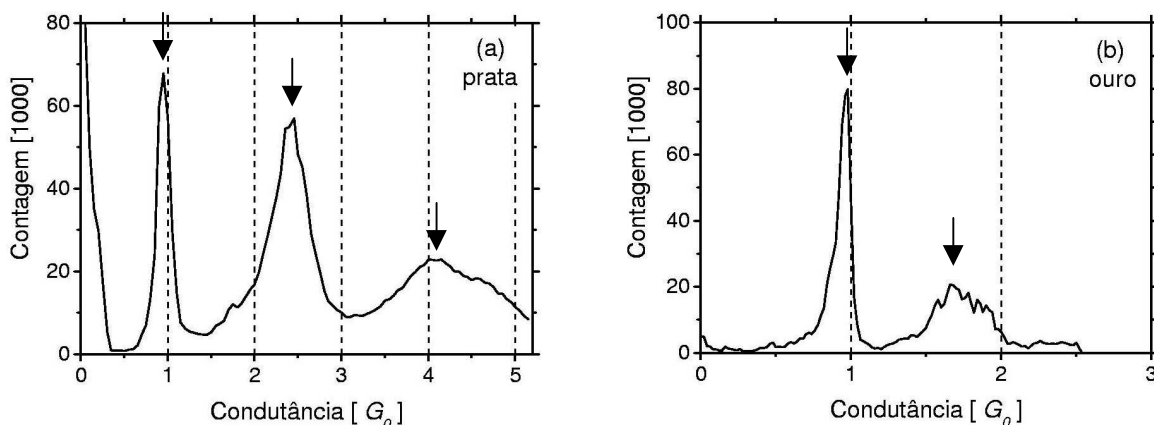


Figura 5.8 Histograma global de NF's de prata (a) e ouro (b).

### 5.2.3. Correlação entre estrutura e condutância

A correlação entre transporte elétrico e estrutura foi estudada usando cálculos teóricos onde o arranjo atômico pudesse ser considerado na estimativa da condutância. Para isso, foi usada a aproximação proposta por Emberly e Kirczenow [21], baseada na extended-Hückel-theory [22], onde foi possível obter as órbitas moleculares dos NF's de prata em função da posição dos átomos em sua estrutura [22, 23]. Este modelo foi apresentado na seção 3.3.

As estimativas mostraram que NF's [100] de prata têm  $G \sim 1 G_0$ , sendo, portanto responsável pelo pico em  $1 G_0$  no histograma global (Fig. 5.8). Analogamente, as estruturas propostas nas Figs. 5.7(d, e) são responsáveis pelos picos em  $\sim 4 G_0$  e em  $\sim 2.4 G_0$ , respectivamente. A estrutura da Fig. 5.7(f) deveria gerar um pico em  $\sim 1.8 G_0$ , o que não é observado, excluindo a contribuição deste tipo de NF no comportamento de transporte elétrico observado.

É importante destacar que a ausência de um pico em  $\sim 1.8 G_0$  não tem sua origem em efeitos quânticos, como degenerescência de canais como observado em Na [5]. Neste caso, a ausência de um pico em  $\sim 1.8 G_0$  é devido à não ter sido gerado uma estrutura que permita este número de canais ocupados. Nossas medidas indicam que esta estrutura não deve ser estável, entretanto, cálculos devem ser realizados para confirmar esta conclusão. Isto demonstra a importância de se considerar o arranjo atômico na interpretação dos efeitos de transporte observados em NF's metálicos.

### 5.2.4. Publicação associada: “Quantum Conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties”

# Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties

V. Rodrigues,<sup>1,2</sup> J. Bettini,<sup>1</sup> A. R. Rocha,<sup>1,2</sup> L. G. C. Rego,<sup>1</sup> and D. Ugarte<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil

(Received 10 November 2001; published 27 March 2002)

We have analyzed the atomic arrangements and quantum conductance of silver nanowires generated by mechanical elongation. The surface properties of Ag induce unexpected structural properties, such as, for example, predominance of high aspect-ratio rodlike wires. The structural behavior was used to understand the Ag quantum conductance data and the proposed correlation was confirmed by means of theoretical calculations. These results emphasize that the conductance of metal point contacts is determined by the preferred atomic structures, and that atomistic descriptions are essential to interpret the quantum transport behavior of metal nanostructures.

DOI: 10.1103/PhysRevB.65.153402

PACS number(s): 68.65.-k, 68.37.Lp, 73.50.-h

The physical interpretation of the presence of flat plateaus and abrupt jumps on the electrical conductance of metal nanowires<sup>1</sup> (NW's) has been controversial, because its discrete nature has been either attributed to electron channels<sup>2,3</sup> or to structural rearrangements.<sup>4</sup> Since the beginning of this research field, the basic experiment for studying the NW conductance has been based on the elongation of junctions or point contacts,<sup>5</sup> while measuring their electrical properties. In fact, it has been extremely difficult to discriminate between structural and electronic effects in a NW elongation experiment, because both are simultaneously modified during the measurement.<sup>6</sup>

Recently, the application of time-resolved high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in the study of gold NW's has revealed the existence of suspended atom chains (ATC's), whose conductance was measured to be equal to the universal quantum,  $G_0 = 2e^2/h$  (where  $e$  is the electron charge and  $h$  is Planck's constant).<sup>7</sup> Subsequently, a broader correlation between atomic structure and conductance has been derived for Au NW's,<sup>8</sup> where a simple extension of the Wulff construction<sup>9</sup> was used to predict the NW morphologies based on the crystallographic directions. For example, it is well known that the Au compact (111) facets are preferred and, then, nanosystems evolve to expose mainly these low-energy facets.<sup>9</sup>

Although significant progress has been made to understand NW properties, most of the reported studies are actually based on gold (see the recent review in Ref. 1). Moreover, the majority of the available evidence is derived indirectly on the basis of average statistical behaviors.<sup>3,8</sup> To get a deeper and more general insight it is necessary to analyze still other model systems, such as, for example, different monovalent metals (to easily describe the conductance) and, if possible, with different surface properties (in order to induce different NW structures). Silver represents an excellent case in point, because it is a face-centered-cubic (fcc) metal with a lattice parameter similar to that of gold. Nonetheless, the silver minimal-energy facets are (100) oriented.<sup>10</sup> It must be emphasized that the higher reactivity of silver has hindered detailed studies of quantum conductance (QC) in such systems.<sup>11</sup>

In this work, we have used two independent experimental methods to analyze silver NW structures and their conductances, finding that the observed Ag NW properties differ strongly from the previously studied systems. Theoretical predictions have been used to consistently correlate the structural and QC behavior. The results provide information to understand the conductance properties of nanosystems.

We have generated the silver NW's *in situ* in a HRTEM using the procedure reported by Kondo and Takayanagi,<sup>12</sup> who were able to produce NW's by making holes in a metal self-supported thin film. The silver film was polycrystalline (5 nm thick; average grain size 50–100 nm); a detailed description of this experimental procedure was given previously.<sup>8,13</sup> The HRTEM observations were performed using a JEM 3010 URP with a 0.17 nm point resolution (Laboratório de Microscopia Eletrônica/Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brazil). All imaging work was acquired close to the Scherzer defocus,<sup>14</sup> and the presented images were generated by the digitalization of video recordings (30 frames/s) acquired using a high-sensitivity television camera (Gatan 622SC). This kind of *in situ* HRTEM NW study has been previously performed with high efficiency on gold and platinum.<sup>7,8,12,13,15–18</sup> However, silver NW's have been much more difficult to image with similar quality. First, due to the lower atomic number the generated contrast is much weaker; second, Ag NW's display a much faster evolution, rendering difficult the real time image acquisition.

The electrical conductance of silver NW's was measured with an independent and dedicated instrument: a mechanically controllable break junction<sup>19</sup> operating in ultra-high-vacuum<sup>20</sup> (UHV) ( $< 10^{-8}$  Pa). In this method, a silver wire ( $\phi = 75$   $\mu\text{m}$ , 99.99% pure) is broken *in situ* in UHV and NW's are generated by putting into contact and subsequently retracting these clean surfaces. The electronics is basically composed of a home-made voltage source and a current-voltage converter coupled to an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The acquisition system input impedance and time response were optimized to perform conductance measurements in the  $[0-4]$   $G_0$  range with a relative error of  $\Delta G/G \sim 10^{-4}$ .

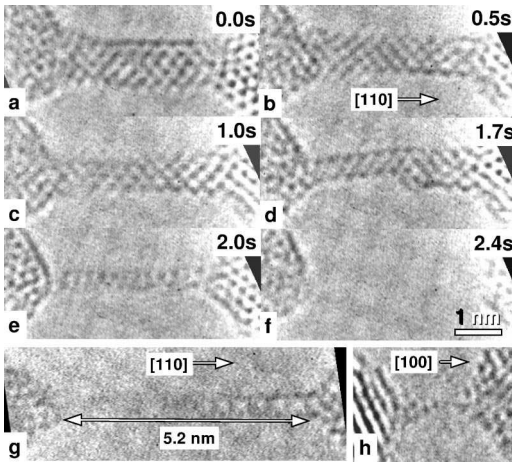


FIG. 1. (a)–(f) Atomic resolution micrographs showing the elongation and thinning of a rodlike silver nanowire (see text for explanations); (g) HRTEM image of a high aspect-ratio pillarlike NW (width  $\sim 0.4$  nm and length  $\sim 5$  nm); (h) HRTEM micrograph of silver suspended atom chain. Atomic positions appear dark.

The time-resolved HRTEM observations of silver NW's have revealed some striking and unexpected structural behaviors, which contrast strongly with the results reported for gold.<sup>7,8,12,13,17</sup> In particular, high aspect-ratio rodlike NW's along the [110] direction (hereafter noted as [110] NW) are the most frequently observed morphology. As an example, in Fig. 1, we show a series of snapshots of a complete elongation/thinning process of a pillar-shaped NW. Initially, the rod is formed by five (200) atomic planes [thickness  $\sim 0.8$  nm, Fig. 1(a)], losing sequentially one atomic plane at a time to attain a three-layer thickness [ $\sim 0.4$  nm, Fig. 1(c)]. Subsequently in Fig. 1(d), the right side of the wire becomes thicker, while the left side maintains the same width ( $\sim 0.4$  nm) as in Fig. 1(c). However, this left sector shows a quite different contrast pattern; the HRTEM image shows darker dots for the external planes (tubelike), whereas the central layer contrast is much weaker. Finally, before breaking, the minimal observed size for this morphology consists of two (200) atomic planes [ $\sim 0.2$  nm wide, Fig. 1(e)]. All the lattice fringes and angular relations observed in the HRTEM images of Ag NW's can be fully described by means of the bulk silver fcc structure. It is important to note that NW's showing the tubelike contrast pattern are frequently observed in the experiments and the underlying atomic structure seems to be particularly stable because they can attain aspect ratios  $> 10$  [see example in Fig. 1(g)]. In addition, the final length of these tubelike NW's is not determined by the initial size, as evidenced in Figs. 1(a)–(f). In fact, in many cases, we have observed that when the wire attains this peculiar structure (or contrast pattern), the apexes' retraction causes the NW to elongate by a factor  $\sim 1.5$ – $3$  without thinning. This lengthening reflects the enhanced strength of this atomic configuration.

As for the existence of silver suspended atom chains, our results confirm that they do occur, nevertheless they are much less frequently observed than in our previous studies of gold and platinum NW's.<sup>8,13,17,18</sup> In fact, they are only seen

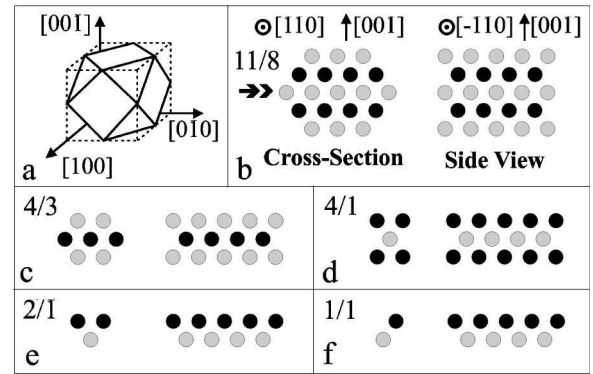


FIG. 2. (a) Application of the Wulff construction (Ref. 9) to determine the shape of silver nanoparticles. (b)–(f) Scheme of possible atomic arrangements for rodlike Ag NW's; we show the NW cross sections and also, the side views [observed along the horizontal arrow in (b)].

when one of the junction apexes is oriented along a [100] direction. These ATC's are two-to-four-atoms long with a bond length in the 0.33–0.36 nm range. Both the lengths and bond distances are similar to previous reports on Au and Pt ATC's.<sup>7,8,17,18,21</sup> However an important difference has been revealed by the dynamic HRTEM recordings, which have pointed out that silver [111] NW's display a fast and abrupt rupture preventing the formation of ATC's (within our time resolution).

In order to deduce the three-dimensional atomic arrangement of the nanowire from the HRTEM images (basically a bidimensional projection), the geometrical Wulff construction<sup>9</sup> can be used. This approach yields the crystal shape by predicting the relative size of the lower-energy facets of the crystal. Recently, it has been successfully applied to describe and model gold nanojunctions.<sup>8</sup> Figure 2 shows the application of the Wulff method to model the morphology of silver rodlike NW's. It is instructive to look first at the expected morphology of a silver nanoparticle, a truncated cuboctahedron with regular triangular (111) facets, where the relevance of (100) facets can be easily identified [see Fig. 2(a)].<sup>22</sup> The cross section of a [110] silver NW can be derived by looking at this cuboctahedron along the [110] axis. Figures 2(b) and 2(c) show the suggested cross sections for the rodlike NW's seen in Figs. 1(a) and 1(c), which are formed by five and three (200) atomic planes, respectively. These rods are generated by the alternate stacking of two different planes containing 11 and 8 atoms [marked 11/8], and displayed with different colors in Fig. 2(b) for the thicker NW and 4/3 atoms for the thinner one [Fig. 2(c)]. When these rods are observed along a [110] axis (as in the experiment), we observe the bidimensional projection indicated as side views in Fig. 2. In a first approximation, at the Scherzer defocus<sup>14</sup> and for such a thin object, the expected contrast at each atomic column position should be proportional to the projected atomic potential or, in other words, the number of atoms along the observation direction. In Fig. 1(d), the NW contrast is tubelike, with the external planes much darker than the central one. Thus, in light of the preceding argument, the central atomic columns should contain

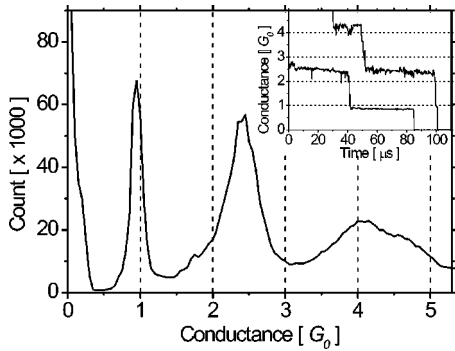


FIG. 3. Global histogram of conductance from Ag NW's. The main features are the peaks located at  $1 G_0$ ,  $2.4 G_0$ , and  $4 G_0$ . Inset: Typical conductance curves; note the plateaus connected by abrupt jumps.

less atoms than do the border ones. The only way to fulfill these conditions, by thinning the 4/3 rod [Fig. 2(c)], is to build a 4/1 NW [see Fig. 2(d)]. Finally, the thinnest Ag [110] NW, shown in Fig. 1(e), consists of two atomic planes. Two atomic arrangements may yield the observed contrast: a 2/1 structure with a triangular cross section [Fig. 2(e)], or two parallel atom chains marked as 1/1 in Fig. 2(f). The signal-to-noise ratio in the image does not allow us to identify which one is observed in Fig. 1(e). Recently, Hong *et al.*<sup>23</sup> have reported the preparation of Ag [110] rodlike NW's within a porous matrix by means of wet chemical methods. However the generated structure (which can be described as 2/2, following our notation) has not been observed in the free standing Ag NW's studied here.

The discussion presented above allows the deduction of the atomic structures for the NW morphology that have been most frequently observed during the HRTEM studies. It is now tempting to correlate the preferred atomic arrangements with the quantum conductance properties. Figure 3 shows typical conductance curves of Ag NW's (see inset), and a histogram of occurrence of each conductance value (global histogram<sup>1</sup>) obtained from 500 conductance curves. This histogram shows large peaks at  $1 G_0$ ,  $\sim 2.4 G_0$ , and  $\sim 4 G_0$ . It also displays major differences when compared to similar results reported for gold NW's.<sup>1</sup> In the first place, the  $1 G_0$  peak is not the dominant one,<sup>1,8</sup> in accordance with the HRTEM data that shows low occurrence of atom chains. Second, the absence of the  $2 G_0$  peak (usually located at  $\sim 1.8 G_0$  in Au histograms<sup>1</sup>) evidences that the structure of silver NW's should be much different. In addition, the large peak at  $2.4 G_0$  displays an area approximately 2.5 times larger than the peak close to  $1 G_0$ . This fact suggests that this conductance is associated with a more frequently occurring structure, which has to be identified as the rodlike [110] NW's observed in our HRTEM experiments. Because the minimal observed [110] Ag NW should consist of two atomic layers [Fig. 2(e)], it is tempting to associate the conductance peak at  $\sim 2.4 G_0$  with this structure.

Finally, to consistently correlate the experimental results of the conductance and structural behaviors, we have performed theoretical conductance calculations for the structures presented in Fig. 2. Based on the experimental data, it

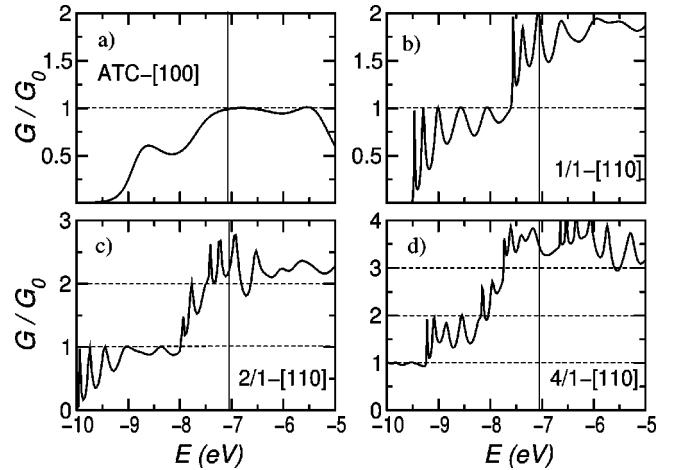


FIG. 4. Theoretical calculations of the quantum conductance  $G$  as a function of the electron energy for different Ag NW morphologies: (a) two-atoms long ATC in the [100] direction; 1/1 (b), 2/1 (c), and 4/1 (d) rodlike structures along the [110] direction. The conductance is plotted in units of  $G_0$  and the vertical line indicates the Fermi energy.

is clear that a proper theoretical description should take into account the atomic arrangement of the NW. For this purpose we have used an approach introduced by Emberly and Kirczenow<sup>24</sup> that is based on the extended Hückel theory, the latter being employed to obtain the molecular orbitals (MO's) of the Ag NW's.<sup>25</sup> The MO calculations take into account the  $s$ ,  $p$ , and  $d$  orbitals of the Ag atoms in the NW, as well as overlap and energy matrix elements extending beyond the first-neighbor atoms. The electronic transport was described within the Landauer scattering formalism.<sup>1</sup> A description of the procedure has been presented elsewhere.<sup>26</sup> Figure 4 shows theoretical calculations of the conductance for the different NW morphologies observed in the HRTEM images. The experimental results are to be compared with the conductance at the Fermi energy ( $E_F$ ), which is indicated by the vertical line in the figure. The conductance curve oscillations in Fig. 4 are sensitive to the atomic positions, therefore an average of the conductance around  $E_F$  yields a more representative value of  $G$  that takes into account the atomic vibrations during the measurement.

The calculations show that [100] Ag ATC's (interatomic distance 0.29 nm) display the expected conductance close to the quantum  $G_0$  [Fig. 4(a)].<sup>7,8</sup> The 1/1 rod, composed of two parallel atom chains, shows a conductance close to  $1.8 G_0$  [Fig. 4(b)], however, the Ag global histogram (Fig. 3) does not show a peak associated with this value and it must be concluded that this atomic arrangement does not occur in our experiments. As for the 2/1 [110] NW the model predicts a conductance at  $G(E_F) \sim 2.5 G_0$  that is in remarkable agreement with the main peak of the conductance histogram. These results show that the 2/1 structure is in fact the minimal rodlike silver NW [Fig. 2(e)]. Finally, the conductance calculation for the 4/1 rod with rectangular cross section yields  $G(E_F) \sim 3.8 G_0$ , which should be associated with the observed conductance peak at  $\sim 4 G_0$ . All the theoretical conductance values show excellent agreement with the

experiments, confirming the proposed correlation between HRTEM images and the conductance histogram.

In summary, we have been able to reveal the preferred structures of silver NW's generated by mechanical elongation and determine the conductance for each kind of NW. This correlation between structural and electronic properties was confirmed by means of theoretical calculations. These results represent clear evidence of the need to determine precisely the atomic arrangement of NW's in order to analyze in

detail their conductance behavior. Although the surface properties of silver suggested that Ag NW's should be quite different from gold ones, the 4/1 or 2/1 rodlike wire would have been rather difficult to predict. This fact emphasizes the importance of experiments allowing the direct determination of atomic arrangements in the field of nanosystems.

The authors are grateful to FAPESP, CNPq, and LNLS for financial support.

---

\*Electronic address: [ugarte@lnls.br](mailto:ugarte@lnls.br)

- <sup>1</sup>J.M. van Ruitenbeek, in *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.-H. Meiwes-Broer, Cluster Physics (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- <sup>2</sup>L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- <sup>3</sup>J.M. Krams, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, and L.J. de Jongh, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- <sup>4</sup>J.M. Krams, C.J. Muller, N. van der Post, F.R. Postma, A.P. Sutton, T.N. Todorov, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2146 (1995).
- <sup>5</sup>U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, and R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- <sup>6</sup>G. Rubio, N. Agrait, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- <sup>7</sup>H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- <sup>8</sup>V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- <sup>9</sup>L.D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- <sup>10</sup>S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- <sup>11</sup>J.L. Costa-Krämer, N. Garcia, P. Garcia-Mochales, M.I. Marques, and P.A. Serena, in *Nanowires*, Vol. 340 of *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, edited by P.A. Serena and N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- <sup>12</sup>Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- <sup>13</sup>V. Rodrigues and D. Ugarte, *Eur. Phys. J. D* **16**, 395 (2001).
- <sup>14</sup>D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum, New York, 1996), p. 465.
- <sup>15</sup>Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, and R. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106105 (2001).
- <sup>16</sup>Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- <sup>17</sup>V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073 405 (2001).
- <sup>18</sup>V. Rodrigues and D. Ugarte (unpublished).
- <sup>19</sup>C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992).
- <sup>20</sup>V. Rodrigues, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1999; V. Rodrigues and D. Ugarte (unpublished).
- <sup>21</sup>A.I. Yanson G.R. Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agrait, and J.M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- <sup>22</sup>B.D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, and J.-P. Borel, *Phys. Rev. B* **43**, 3906 (1991).
- <sup>23</sup>B.H. Hong, S.C. Bae, C.W. Lee, S. Jeong, and K.S. Kim, *Science* **294**, 348 (2001).
- <sup>24</sup>E.G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10 911 (1998); *ibid.* **60**, 6028 (1999).
- <sup>25</sup>J.P. Lowe, *Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1978). For a numerical implementation of the method, see G.A. Landrum and W.V. Glassy, YAeHMOP project, <http://yaehmop.sourceforge.net>
- <sup>26</sup>L.G.C. Rego, A.R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte (unpublished).

### 5.2.5. Conclusão Parcial – Prata

Neste trabalho foram mostradas as possíveis estruturas assumidas por NF's de prata e a sua condutância. A interpretação das estruturas adotadas foi possível usando o método proposto para o caso dos NF's de ouro, onde a morfologia é determinada pelas faces de menor energia no metal (seção 5.1.3). A correlação entre o comportamento da condutância e os possíveis arranjos atômicos foi determinada com o auxílio de cálculos teóricos, mostrando claramente que é imprescindível considerar o arranjo atômico na interpretação de comportamento da condutância.

### 5.3. Sumário

Neste capítulo foram estudados os arranjos atômicos adotados por NF's metálicos gerados por alongamento mecânico de contatos, em particular para o ouro e a prata, e o comportamento do transporte elétrico em cada caso.

A interpretação das estruturas foi possível usando o modelo de Wulff [4], usado com sucesso para determinar a forma de partículas metálicas nanométricas. Nesta aproximação, a morfologia do nanosistema é determinada pelas energias de superfície das faces do metal.

A correlação entre arranjo atômico e condutância foi feita, tanto usando um modelo geométrico (Au), como usando uma aproximação teórica (Ag). Nos dois casos pudemos concluir que é imprescindível considerar a estrutura do NF na interpretação do comportamento da condutância.

Na próxima seção será discutido brevemente um dos principais resultados das pesquisas realizadas em NF's: a descoberta da existência de cadeias de átomos suspensos.



## 6. Cadeias Suspensas de Átomos

O estudo de NF's metálicos tem mostrado informações importantes sobre o comportamento de sistemas nanométricos, todavia, o fato mais surpreendente revelado é a existência de cadeias de átomos suspensos [1-4]. Usando microscopia eletrônica de transmissão, tem sido observados NF's suspensos de ouro, com um átomo de diâmetro e 1-4 átomos de comprimento, onde as distâncias observadas entre os átomos variam entre 0.29 e  $0.37 \pm 0.02$  nm [1, 2], muito maior que a distância entre primeiros vizinhos nos sólidos, tipicamente 0.29 nm (Fig. 6.1).

Este resultado foi bastante questionado porque teoricamente as cadeias suspensas de ouro somente são estáveis para distâncias interatômicas entre 0.24-0.31 nm [8-13]. Vários modelos foram propostos, mas até o momento, não há consenso quanto à interpretação destas medidas. Para explicar as distâncias interatômicas observadas, também foram consideradas estruturas não convencionais, como “zig-zag”, onde se alternam átomos fixos ao longo da cadeia e átomos rodando ao de seu eixo. Desta forma, só seriam visíveis os átomos fixos e os móveis não seriam detectados [14]. Entretanto, todas elas eram compostas por átomos de ouro, portanto, se existissem, deveriam ser observadas nas imagens de microscopia. A possibilidade da existência de impurezas ao longo da cadeia também tem sido considerada [15,16], já que, átomos leves não seriam observados nas imagens de microscopia. Igualmente, tem sido discutida a possibilidade da formação de cadeias em outros metais, como prata, platina.

### 6.1. Observação em tempo real da formação de cadeias suspensas de átomos

Usando o procedimento de geração de NF's *in situ* no HRTEM, descrita na seção 3.2, dezenas de imagens de ATC's de ouro foram obtidas com resolução atômica (Fig. 6.1). As distâncias interatômicas observadas estavam entre 0.29 e  $0.37 \pm 0.02$  nm. Estas medidas representam uma grande contribuição, confirmando um resultado altamente controverso obtido com outra configuração experimental (FEG-HRTEM) [1, 2].

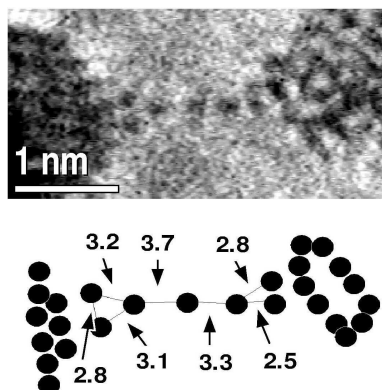


Figura 6.1. Imagem de resolução atômica de uma cadeia de átomos de ouro. O esquema mostra a distância entre os átomos em Å.

Como extensão natural deste trabalho, outros metais também foram estudados, como a prata e a platina. Como no ouro, a existência de ATC's foi observada em ambos os casos (Fig. 6.2) e as distâncias interatômicas observadas também estavam entre 0.29 e  $0.37 \pm 0.02$  nm (distância entre primeiros vizinhos na prata: 0.29 nm e na platina 0.28 nm).

Em alguns trabalhos teóricos [17] e de medidas indiretas baseadas no comprimento dos patamares nas curvas de condutância [18], foi concluído que as ATC's de prata não deveriam existir ou seriam muito pouco prováveis. Neste trabalho, a observação de cadeia de prata usando uma técnica de medida direta (imagem da posição dos átomos) contribui fundamentalmente para o estudo das ATC's. Contudo, esta controvérsia ainda persiste.

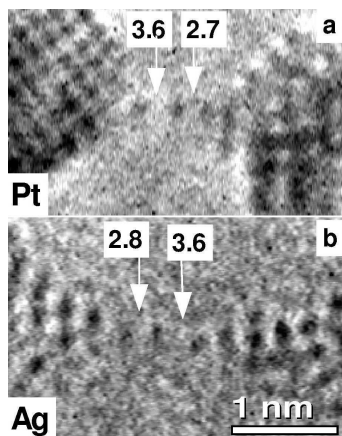


Figura 6.2. Imagens de resolução atômica de cadeias de átomos suspensos. (a) platina. (b) prata. As distâncias entre os átomos são dados em Å.

Além das medidas das distâncias interatômicas, informações adicionais sobre o comportamento dos ATC's foram obtidas. As cadeias se mostraram bastante robustas, mantendo os eletrodos conectados, apesar de apresentarem importante movimento relativo. Além disso, foi observado que os pontos de fixação dos ATC's se movem com

bastante facilidade sobre a superfície dos eletrodos, mudando a posição onde estão ligadas (Fig. 6.3). Esta propriedade pode afetar o comportamento esperado da condutância das cadeias, alterando o seu acoplamento elétrico com os eletrodos [19].

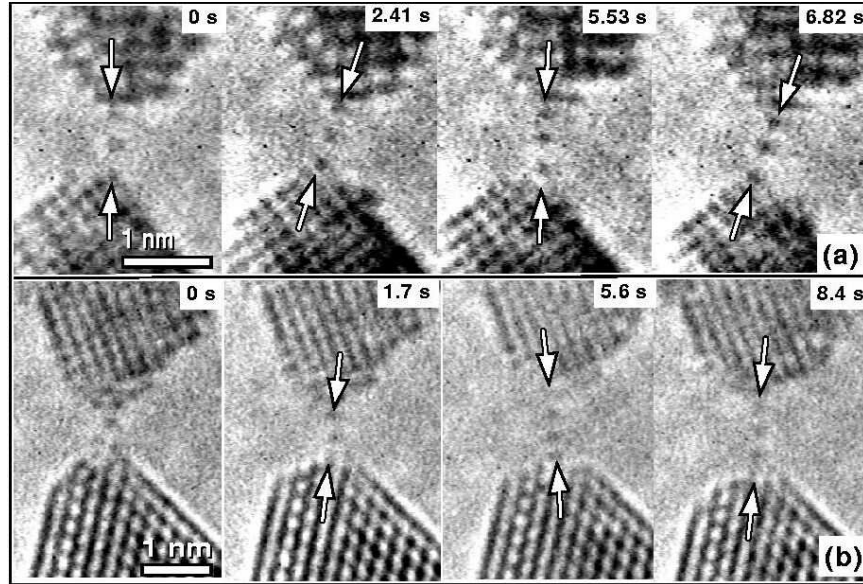


Figura 6.3. Evolução temporal da movimentação de uma cadeia de átomos. (a) platina. (b) ouro. As setas indicam a posição da cadeia.

A confirmação de que as distâncias interatômicas nas cadeias de átomos são muito maiores do que o valor esperado teoricamente representa importante estímulo para o estudo destes sistemas. Além disso, a mobilidade da cadeia, pela primeira vez observada, abre novas possibilidades para a interpretação das propriedades elétricas. Como exemplo, podemos considerar que a mudança na posição do contato do NF na superfície do eletrodo pode mudar o acoplamento elétrico entre os dois, justificando os pequenos saltos observados ao longo de patamares de condutância em  $1 G_0$  (Fig. 6.4).

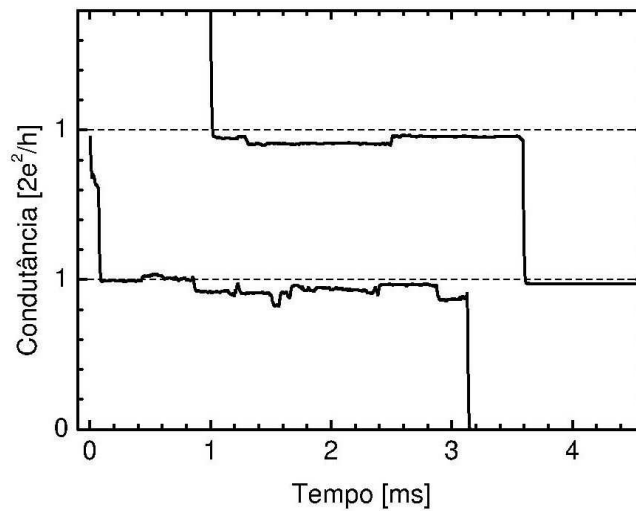


Figura 6.4. Curva de condutância onde são observados pequenos saltos nos patamares de condutância em  $1 G_0$ .

6.1.1. Publicação associada: “Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions”

# Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions

V. Rodrigues<sup>1,2</sup> and D. Ugarte<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Caixa Postal 6161, 13083-970 Campinas SP, Brazil

(Received 14 August 2000; published 26 January 2001)

We present an *in situ* and time resolved high-resolution transmission electron microscopy study of the atomistic process during the last elongation stages of gold nanojunctions. In particular, we concentrate on suspended chains of atoms, which have shown to be remarkably stable, although they present rather long bonds (3.0–3.6 Å). One-atom-thick junctions are robust, but their attachment points move rather easily on the metal surface, allowing the accommodation of apex movements or rotations.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.073405

PACS number(s): 68.65.-k, 68.37.Lp, 61.46.+w

The understanding of the mechanical properties of nanometric junctions has enormous interest in many different scientific and technological domains such as nanoelectronics, wear, adhesion, friction, etc.<sup>1</sup> Recently, the quantized electrical conductance properties of nanowires<sup>2</sup> has sparked an intense research activity on the elongation of metallic contacts, because the stretching and further rupture of nanojunctions (NJs) represents the basic experiment to generate atom size conductors.<sup>3–5</sup>

The NJ elongation shows alternating stages of elastic deformation and yielding,<sup>1,6</sup> and in order to understand the structural evolution, it is necessary to analyze the underlying mechanisms and their kinetics. Most of the available information on this topic has been obtained from large scale molecular dynamics simulations,<sup>1,3,7–12</sup> which have the advantage of being able to look at the atomic positions and see how they change in situations that may be extremely difficult to obtain experimentally. However, any atomistic simulation is actually a function of the atomic interaction (or interatomic potential), and the accuracy of the predictions is often tricky to estimate because of the difficulty of performing a comparison with experimental data.

Because experimental information on NJ structure evolution is rather limited,<sup>13–15</sup> dynamic experiments involving the real-time observation of a microscopic process attract enormous interest, and are fundamental to developing a new understanding of the physical phenomena. In this sense, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) is a very powerful technique because it allows the combination of atomic resolution with real-time image acquisition [time resolution is usually limited to television (TV) rate 1/30 s]. Using a TEM sample holder including a simplified scanning tunnel microscope (STM), Ohnishi *et al.*<sup>15</sup> have provided direct evidence of the generation of linear gold atom chains (ATC) for NJ under tensile stress.<sup>12,16</sup> These authors also generated ATC by elongating nanobridges generated from a continuous gold film,<sup>17</sup> and were able to measure unexpected interatomic bond lengths as long as 3.6 Å.<sup>15,16</sup>

In this paper, we present a time-resolved HRTEM study of the elongation of gold NJs, in particular, we analyze both the atomic structure and also the dynamic processes involved in the formation and evolution of one-atom-thick junctions. We must keep in mind that we will be imaging the move-

ments of a strand formed by single atoms, which represents a quite stringent observation from the point of view of electron microscopy methods. We anticipate that these results will be very important in understanding the atomistic mechanism involved in the elongation and rupture of atom size junctions, and also to develop novel theoretical descriptions capable of simulating physical microscopic mechanisms with better accuracy.

Gold NJ's were generated *in situ* in a HRTEM (JEM 3010 UHR 300 kV LaB<sub>6</sub> gun, 0.17 nm resolution, LME/LNLS Campinas, Brazil) following the procedure proposed by the work of Takayanagi's group.<sup>15,17</sup> Neighboring holes are perforated in a polycrystalline gold thin film using a focused electron beam (current density 100 A/cm<sup>2</sup>); further irradiation induces the diameter of the holes to grow until a nanometric bridge is formed. At this point, the electron-beam current density is reduced to more usual values (~30 A/cm<sup>2</sup>) for image recording. The generated metal necks showed a tendency to elongate, become thinner, and finally break (this process usually took 5–30 min). This stretching process is attributed to a general deformation of the whole thin film that generates clearly noticeable relative displacement of the NJ apexes.<sup>18</sup> The sample temperature during observations could not be monitored, but it can be roughly estimated to be around room temperature.<sup>14</sup> HRTEM micrographs were acquired using a digital camera (Gatan MSC794, acquisition time ~1 s) and real-time evolution was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s) associated with a conventional video recorder. The subsequent digitization of the video tape limited the time resolution to ~0.085 s per frame. Most of the images shown in this work have been obtained by adding 5–6 digitized frames to improve the signal-to-noise ratio. It must be emphasized that the intense electron irradiation, necessary to make holes in the film, is also helpful to get clean gold nanostructures, because it transforms amorphous-C contamination (if present) into spherical multishell fullerenes (bucky-onions).<sup>19</sup>

Figure 1 shows some snapshots of a whole NJ rupture process; the first shows an elongated rodlike morphology and some (200) gold planes ( $d_{200}=2.05$  Å) can be seen on the lower apex. Some instants later, a one-atom-thick junction is generated [Fig. 1(b) ATC length ~10 Å] where the atomic positions (black dots) can be easily identified (interatomic distance  $3.2\pm0.2$  Å); note the important clockwise rotation

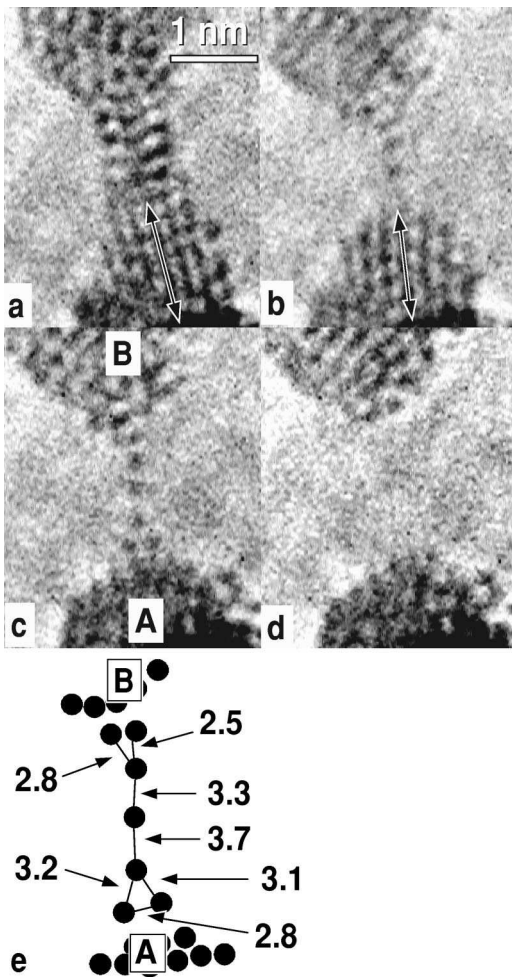


FIG. 1. Time sequence of atomic resolution images of the formation, elongation and fracture of a suspended chain of gold atoms: (a) 0 s; (b) 0.64 s; (c) 1.12 s; and (d) 3.72 s. Atomic positions appear as dark lines or dots. A schematic representation of the chain structure is shown in (e) (distances are marked in Å and the error bar is 0.1 Å); the letters A and B indicate the apex position in (c). Note that the chain is attached to the tips through a two atom structure. The double arrows in (a) and (b) have been drawn to indicate the movement (rotation) of the lower apex.

( $\sim 8^\circ$ ) of the lower apex atomic planes (marked with double arrows in Fig. 1). The apex rotation indicates that although the atom chain is strong enough to hold the junction together, it absorbs bending efforts and allows apex movements. The apexes display sharp tips to which the chain seems to be strongly bound. An additional  $\sim 9$  Å junction elongation induces the incorporation of more atoms into the chain that becomes formed by three suspended atoms that are fixed to the apex tips through two atom connections [Fig. 1(c)]. We must note that the atom separation in the chain is bigger than that in the sticking sites [see schematic drawing in Fig. 1(e)]. Finally, the atomic chain breaks, and the apexes separate by an additional  $\sim 5$  Å. The apex rotation and the increase of their separation during the rupture process confirm that the structural evolution can be mainly attributed to strain.

In many atom chain images the atomic positions cannot always be resolved, the main factor responsible for this dif-

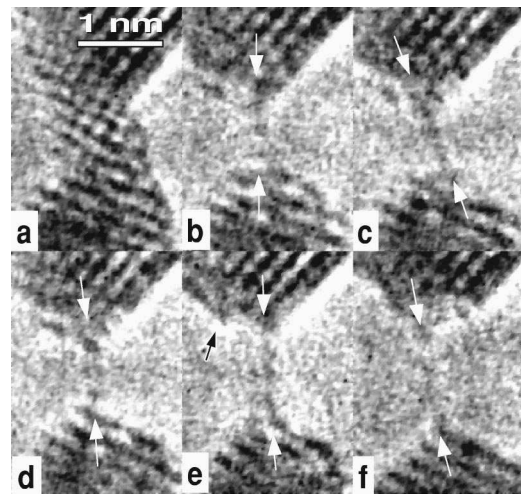


FIG. 2. Sequence of images showing the movements of a gold atomic chain subjected to a slow mechanical stretching. (a) 0 s, (b) 10 s, (c) 64 s, (d) 66 s, (e) 75 s, and (f) 85 s, respectively. Atomic positions appear as dark lines or dots. Note that this ATC display a remarkable long lifetime ( $> 1$  min.) and moves on the apex surfaces.

ficulty is the fact that these structures are rather mobile (at least for the time resolution in our experiments): the sticking position on the apex surface changes frequently during elongation. This behavior is displayed in Fig. 2, where we show the atom chain elongation dynamics, and in particular, its movements (the chain is indicated by white arrows on the apexes). Initially, the junction has a biconical shape, and the minimal constriction is about 10 Å in diameter [Fig. 2(a)]. In Fig. 2(b), the constriction is formed by a single gold atom hanging between the apexes; the suspended atom is located equidistant from the tips (i.e., bond length of  $3.1 \pm 0.2$  Å). In Fig. 2(c), the chain shows an additional elongation (intertip separation is  $9.0 \pm 0.2$  Å) but unfortunately the atomic positions cannot be resolved; the lower apex is sliding towards the right and the chain shows an  $\sim 18^\circ$  inclination angle. Some instants later [Fig. 2(d)], the lower ATC attachment point has glided towards the left along the lower apex [111] facet and recovered the vertical orientation. At this moment, the junction is slightly longer ( $9.6 \pm 0.2$  Å) and the ATC is formed by three atoms separated by  $3.2 \pm 0.2$  Å. Subsequently, the chain stretches to attain  $12.6 \pm 0.2$  Å, apparently by the inclusion of an additional atom, but atomic positions cannot be resolved [Fig. 2(e)]. On the left facet of the upper apex, an atomic terrace is indicated by a black arrow in Fig. 2(e), later, the upper ATC sticking point moves to this atomic step [Fig. 2(f)]. The apex separation has become  $13.6 \pm 0.2$  Å and, the lower ATC extreme has become fixed to the sharp tip of a well-defined pyramidal apex. Finally, the chain breaks apart (not shown). The preceding image sequence shows both the chain elongation and also how the apex movements are easily accommodated by a flexible chain attachment to the surface and through the chain diffusion on the apex surface. We must remark that the chain is strongly bound to the tips, inducing the formation of well-faceted sharp pyramids [see Fig. 2(e)] but the ATC extreme seems to move rather easily on the metal surface. This be-

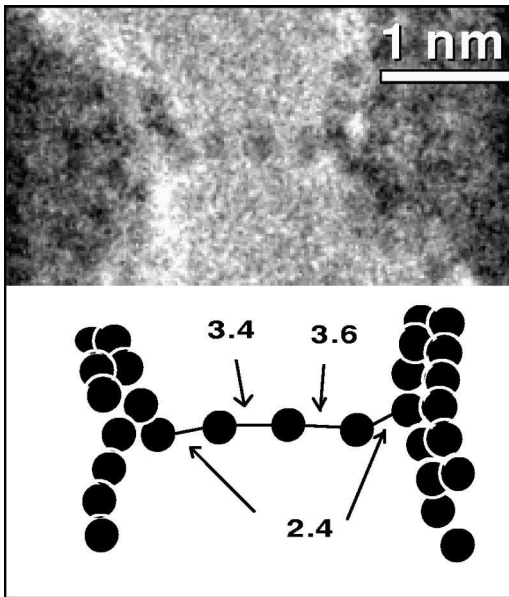


FIG. 3. HRTEM image of an atom chain formed by three gold atoms (upper part). Atomic positions appear as dark dots. A schematic representation is shown at the lower part (distances are marked in Å). Note that the distances between the apexes and the suspended atoms are shorter than inside the chain.

havior is analogous to gold atoms, for example, on compact surfaces, which show a rather low diffusion barrier ( $\sim 0.1$  eV)<sup>20</sup> when compared to the cohesion energy for bulk atoms ( $\sim 3.8$  eV) or surfaces atoms ( $\sim 1$  eV).<sup>6</sup>

Images presented in Figs. 1 and 2 were obtained by digitizing video recordings; but sometimes ATCs stayed static on a fixed position for many seconds, allowing the acquisition of high quality micrographs as shown in Fig. 3. We can note that the inter-atomic distance is not regular along the structure: the central atom is approximately equidistant from the other two ( $3.4$  and  $3.6 \pm 0.1$  Å, while the tip-suspended atom distances are smaller ( $2.4 \pm 0.1$  Å). This bond-length distribution is the usual pattern in our observations [see also Figs. 1(c), 2(d), and 4(b)]. Additional important insights can be obtained by looking carefully at the evolution of ATC bond lengths under a tensile deformation. Figure 4 shows the effect of an interapex distance increase ( $\sim 1.5$  Å) on an ATC formed by two atoms. The significant elongation of the bond between the suspended atoms (from  $2.8$  to  $3.5 \pm 0.2$  Å) indicates that this region absorbs most of the linear deformation, while the sticking ATC bonds stay shorter.

At this point, it is worthwhile to discuss the bonding of gold atoms in an ATC structure, which represents a subject still not fully resolved. For example, although the nearest-neighbor distance in macroscopic gold is  $\sim 2.88$  Å, our results, as well as prior experiments,<sup>15,16</sup> point to rather long interatomic distances ( $3.4$ – $3.6$  Å). Although these bonds may seem to be rather long, the structure may last many seconds, even in the harsh environment of a TEM.

Metallic bonding is generated by electron delocalization, and it is mostly non-directional; this allows metal atoms to slide past each other more easily than in directional bonding types (such as covalent). These effects are particularly pro-

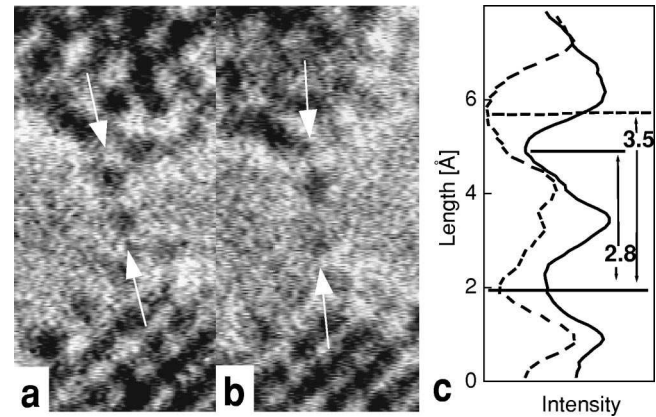


FIG. 4. Time sequence of the elongation of an ATC formed by two atoms (atomic positions appear as dark dots): (a) 0 s; (b) 3.2 s. At the right, we show the intensity profiles along the ATC in (a) and (b) (profiles directions indicated with arrows); bond lengths between the suspended atoms (intensity minima) are indicated in Å.

nounced for gold and they induce that the surface and volume atoms can easily reorganize and minimize the total energy of a nanostructure.<sup>21</sup> These facts explain the reported apex morphology and nanowire structures,<sup>18</sup> but the long interatomic bond lengths ( $>3$  Å) in gold ATC cannot be easily understood. Actually, these long bonds represent a challenge for theoretical calculations performed using different approaches,<sup>12,22–24</sup> which predict that stable ATCs can only be obtained with shorter interatomic distances ( $2.4$ – $2.9$  Å). Also, a dimerization of the chain atoms has been suggested<sup>22</sup> in contrast with the experimentally observed bond-length distribution (Fig. 3). From a rather different perspective, a rotating ziggzag ATC geometry has recently been proposed to explain the long bond lengths observed in HRTEM images.<sup>23</sup> However, our results do not support this model, because the rotation of a high atomic number atom, such as gold, would generate ghost dots, which would be easily detected considering the signal-to-noise ratio of our HRTEM images.

Regardless of the bond length, the strength of the atom size junction has been measured to be 10–20 times higher than macroscopic gold<sup>6,25</sup> and this effect has been associated with the difficult generation of extended defects in these small structures.<sup>26</sup> From the point of view of cohesion, several calculations indicate that quantization of transverse electron motion induces the generation of subbands (or conduction channels) that act as delocalized chemical bonds.<sup>23,27</sup> In fact, the contribution of these electronic states to the binding energy<sup>27</sup> accounts for almost the total force fluctuation measured experimentally in atomic size NJs.<sup>6,25</sup> Surprisingly, a similar conclusion was obtained for the proposed zigzag atomic wire, where the structure stabilization was attributed to delocalized electrons instead of chemical-bond directionality.<sup>23</sup>

In view of these facts, the remarkable stability of ATC in the HRTEM must be carefully analyzed from other points of view, as for example, possible charging effects due to the interaction with the electron beam.<sup>24</sup> The existence of gold ATCs was revealed using a ultrahigh vacuum ( $\sim 10^{-10}$  Torr) TEM equipped with a field-emission gun

where the electron current was  $\sim 0.05$  A/cm<sup>2</sup>.<sup>15</sup> Two different *in situ* HRTEM methods were used for the junction generation by Ohnishi *et al.*,<sup>15</sup> the first one produced a NJ between a fixed electrode and a mobile STM tip, but the imaging of individual atoms composing the ATC was not possible. In contrast, the second approach, also used in this work, has allowed the measurement of the long interatomic bond lengths, because NJs form a monolithic structure where apexes and the NJs were part of a continuous gold film. In addition, this structure guarantees the perfect grounding of both apexes (NJ leads) considering that the electron beam homogeneously illuminated the whole area of interest. It must be emphasized that our measurements were performed using different experimental conditions, where the vacuum quality is lower ( $\sim 10^{-7}$  Torr) and the current was about six hundred times higher. However, the results are indeed quite similar, both concerning the interatomic distances and the most frequently observed ATC lengths (3–4 atoms), demonstrating the validity of the derived ATC structural parameters.

We must remark that most of the information of atomistic process in a mechanically deformed NJ has been previously obtained by means of molecular dynamics simulations where the typical elongation speed (a few meters/s<sup>1,3,7–12</sup>) is several order of magnitude ( $10^8$ – $10^9$ ) faster than in normal STM

experiments ( $\sim$ nm/s).<sup>3,6,7,25</sup> The evolution of atom chains displayed in this study was obtained with an average elongation speed of  $\sim 0.1$  nm/s, actually very close to the NJ force or conductance experiments, confirming the importance of real-time HRTEM experiments to study microscopic mechanisms in NJs.

In summary, we have been able to experimentally observe the atomistic process involved during the last elongation steps of gold NJs and get direct real-space information on atomic positions, bond lengths, and also how they change during a rupture process. The suspended ATCs are remarkably stable and display extremely long interatomic distances (3.0–3.6 Å), in agreement with a previous report.<sup>15</sup> One-atom-thick NJs are robust, but their attachment points on a metal surface are capable of moving rather easily. These are fundamental inputs for testing new theoretical tools (such as potentials) to be used in numerical simulations of atomistic processes in materials. The mobility of the ATC fixing points may have important effects, for example, it may change the atomic wire-apex electronic coupling<sup>28</sup> and generate small variations (substructures) in the quantum conductance response.<sup>29</sup>

We thank the LNLS, CNPq, and FAPESP (Contract Nos. 1996/12546-0 and 1998/13501-6) for financial support.

\*Email address: Author to whom correspondence should be addressed: ugarte@lnls.br

<sup>1</sup>U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).

<sup>2</sup>H. van Houten and C. Beenakker, *Phys. Today* **49**, 22 (1996).

<sup>3</sup>L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).

<sup>4</sup>J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).

<sup>5</sup>J. L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales, and P. A. Serena, *Surf. Sci.* **342**, L1144 (1995).

<sup>6</sup>G. Rubio, N. Agrait, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).

<sup>7</sup>J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek, and H.-P. Cheng, *Science* **267**, 1793 (1995).

<sup>8</sup>M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **52**, 8499 (1995).

<sup>9</sup>T. N. Todorov and A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).

<sup>10</sup>A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, and T. N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).

<sup>11</sup>U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996).

<sup>12</sup>M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).

<sup>13</sup>T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **57**, 11 158 (1998).

<sup>14</sup>T. Kizuka, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4448 (1998).

<sup>15</sup>H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).

<sup>16</sup>A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).

<sup>17</sup>Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).

<sup>18</sup>V. Rodrigues, T. Furber, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).

<sup>19</sup>D. Ugarte, *Nature (London)* **359**, 707 (1992); see also D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 99 (1993).

<sup>20</sup>A. Pimpinelli, J. Villain, and C. Godreche, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University, Cambridge, England, 1998), pp. 121.

<sup>21</sup>L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).

<sup>22</sup>H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).

<sup>23</sup>D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3884 (1999).

<sup>24</sup>J. A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. J. Kohanoff, F. D. Di Tolla, and J. M. Soler, *Surf. Sci.* **426**, L441 (1999).

<sup>25</sup>S. P. Jarvis, M. A. Lantz, H. Ogiso, H. Tokumoto, and U. Dürig, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3132 (1999).

<sup>26</sup>U. Dürig, in *Nanowires*, Vol. 340 of *NATO Advanced Studies Institute Series*, edited by P. A. Serena and N. García (Kluwer, Dordrecht, 1997), pp. 275.

<sup>27</sup>C. A. Stafford, D. Baeriswyl, and J. Burki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863 (1997); J. M. van Ruitenbeek, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, *Phys. Rev. B* **56**, 12 566 (1997); S. Blom, H. Olin, J. L. Costa-Krämer, N. García, M. Jonson, P. A. Serena, and R. I. Shekhter, *ibid.* **57**, 8830 (1998).

<sup>28</sup>A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. B* **56**, 10 369 (1997).

<sup>29</sup>W. A. de Heer, S. Frank, and D. Ugarte, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **104**, 469 (1997).

## 6.2. Origem das longas distâncias observadas nas cadeias suspensas de átomos

Além das distâncias interatômicas nas ATC's, no intervalo de valores de  $0.29$  e  $0.37 \pm 0.02$  nm [1, 2], tem sido observados casos isolados de aproximadamente  $0.48$  nm. A Fig. 6.5 mostra um exemplo importante de ATC de ouro, onde são possíveis medir os valores tipicamente encontrados ( $0.36$  nm) e uma distância anômala de  $\sim 0.48$  nm. Esta última distância já foi observada em outro estudo [20].

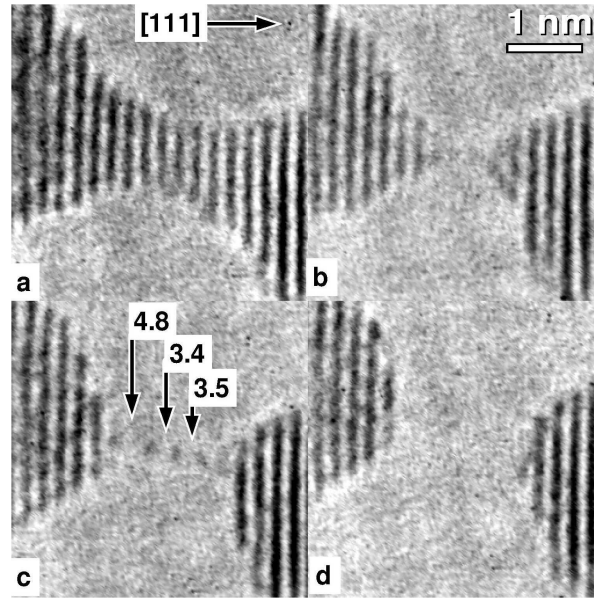


Figura 6.5. Imagem de alta resolução de um NF de ouro onde é possível observar valores de distâncias interatômicas de  $0.36$  nm e  $0.48$  nm (na figura estão marcados em Å).

Para avaliar a frequência de ocorrência das distâncias entre os átomos, foram determinadas quantas vezes cada valor era observado. O resultado da contagem é mostrado no histograma da Fig. 6.6(a); aqui dois pontos devem ser destacados: a) existência de um corte para a distância máxima em  $0.36$  nm e b) uma única ocorrência em  $0.48$  nm.

Para uma análise grosseira do histograma da Fig 6.6(a), vamos considerar inicialmente que a principal impureza encontrada em estudos de microscopia eletrônica de transmissão é o carbono, o qual dificilmente seria observada nas imagens por ser um átomo de número atômico baixo (seção 3.2). Supondo que as distâncias de  $\sim 0.36$  nm sejam devidas à inserção de um átomo de carbono ao longo da cadeia (detalhe da Fig. 6.6(b)). Neste caso, o histograma de distâncias deveria mostrar um pico em torno deste valor, conforme esquematizado na Fig. 6.6(b). Ao contrário disto, o gráfico da Fig. 6.6(a) apresenta uma ocorrência de distâncias para todos os valores entre  $0.28$  e  $0.37$  nm, o que seria mais consistente com ligações atômicas sendo esticadas, não excluindo a possibilidade de casos onde ocorra contaminação.

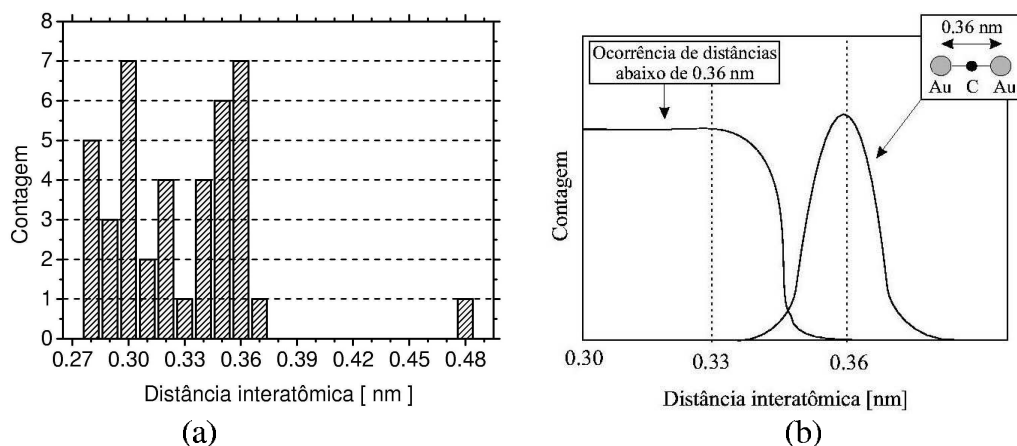


Figura 6.6. (a) Histograma da frequência de ocorrência de valores de distância em 41 medidas de ATC de ouro. (b) Esquema do histograma esperado para as duas possíveis origens dos comprimentos anômalos: contaminação com carbono e ligações limpas sendo esticadas.

Estas distâncias não usuais foram estudadas com simulação molecular de nanopartículas (ver seção 3.3 para detalhes) [21-25], onde foi considerada a possível ocorrência de carbono nas estruturas. Os cálculos mostraram que um átomo de carbono poderia ser incorporado ao longo da ATC de ouro, se mantendo alinhado com a cadeia e fazendo com que a distância entre os átomos de ouro vizinhos fosse de 0.36 nm (Fig. 6.7(a)). Este resultado poderia induzir a idéia de que estas distâncias são provocadas por contaminação. Contudo, mostramos experimentalmente uma importante ocorrência de valores de distância abaixo deste valor, indicando a existência de ATC com ligações ouro-ouro limpas e sob tensão mecânica (sendo esticados). Uma possível solução deste problema seria melhorar a amostragem de eventos que compõe o histograma de distância, o que poderia definir quais dos dois casos, ou se ambos, prevalecem. Infelizmente, o experimento para a formação ATC é bastante difícil e demorado; e a medida de 41 distâncias pode ser considerada um fato notável. Isto, de certa forma, invalida a tentativa de melhorar a estatística já obtida.

Igualmente, as simulações mostraram que a incorporação de dois carbonos geraria uma distância de  $\sim 0.50$  nm, Fig. 6.7(b). Neste caso, a ocorrência desta distância interatômica nas ATC's é um fenômeno de difícil explicação sem o concurso da existência de uma contaminação.

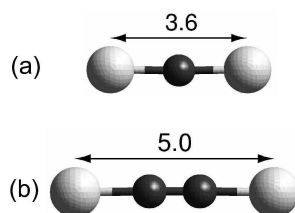


Figura 6.7. Cadeias suspensas de átomos de ouro (esferas cinzas) com impurezas de carbono (esferas pretas) incorporadas ao longo das cadeias. As distâncias estão em Å.

### 6.2.1. Publicações associadas à “Origin of Anomalous Long Interatomic Distances in Suspended Gold Chains”

# Origin of Anomalous Long Interatomic Distances in Suspended Gold Chains

Sergio B. Legoas,<sup>1,\*</sup> Douglas S. Galvão,<sup>1</sup> Varlei Rodrigues,<sup>1,2</sup> and Daniel Ugarte<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

(Received 14 November 2001; published 4 February 2002)

The discovery of long bonds in gold atom chains has represented a challenge for physical interpretation. In fact, interatomic distances frequently attain 3.0–3.6 Å values, and distances as large as 5.0 Å may be occasionally observed. Here we studied gold chains by transmission electron microscopy and performed theoretical calculations using cluster *ab initio* density functional formalism. We show that the insertion of two carbon atoms is required to account for the longest bonds, while distances above 3 Å may be due to a mixture of clean and one C atom contaminated bonds.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.076105

PACS numbers: 68.65.-k, 61.46.+w, 68.37.Lp, 71.15.-m

In the past few years considerable interest has been devoted to the study of linear gold atom chains (LAC) [1–7]. The invention and refinement of experimental techniques such as scanning tunneling microscopy [1,8–10], high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [4,5,11–15], and mechanically controllable break junction [14,16,17] have made possible the fabrication of such atomic size contacts. As the LACs are in atomic scale, quantization of the conductance has therefore been observed (see recent review in [18]).

A surprising fact has been the observation of large bonds between gold atoms in stable monatomic gold chains with respect to the normal nearest-neighbor distances in gold bulk (2.88 Å), or in Au<sub>2</sub> dimers (2.5 Å) [19]. It has been reported [3–5,14,20] that interatomic distances frequently vary in the 2.9–3.6 Å range, and also extremely long distances close to 5 Å have been rarely observed [15]. The origin of these large distances has been a serious and unresolved challenge for theoretical interpretation. Many theoretical studies have been reported using different techniques [6,19,21,22] such as molecular dynamics and density functional theory (DFT). However, none of these works were able to reproduce the observed large interatomic distances. The chain rupture is always observed for distances significantly below the experimental values.

Neither of these theoretical works have considered the possibility of the monatomic chains being contaminated by some impurities [4,5,14,15] during sample fabrication. We have decided to explore this possibility, especially considering carbon atom contamination that, from experimental conditions, is most likely spurious atoms during HRTEM observations [5,14]. As recently demonstrated, the presence of carbon atoms would be undetectable (because of the low contrast) in HRTEM images and would appear as large unusual Au-Au distances [15].

In this paper we investigate both experimentally and theoretically the formation of suspended gold chains, addressing the calculations to analyze the origin of the large intergold distances experimentally observed.

We have generated stable linear gold atom chains *in situ* in a HRTEM (JEM 3010 URP, 300 kV, 1.7 Å resolution,

at LME/LNLS Campinas, Brazil) following the method developed by Kondo and Takayanagi [13]. This procedure is based on using electron-beam irradiation (current density of 100 A/cm<sup>2</sup>) to drill holes at different sites of a self-supported gold thin film (5 nm thick, average grain size 50–100 nm) until a nanometric neck is formed between neighboring holes; the electron beam intensity is then reduced (~30 A/cm<sup>2</sup>) in order to perform the image acquisition. This experimental approach has been carefully described elsewhere [23]. The presented images were acquired from real time recording using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC) coupled to a conventional video recorder.

In order to try to understand the origin of the unusually large Au-Au interatomic distances molecular clusters were used to simulate LACs. The geometry optimization calculations were performed using *ab initio* density functional total energy methods. We have used DMOL [24] and TITAN [25] packages. The density functional is treated by local density approximation with a Wang-Perdew [26] (Vosko-Wilk-Nusair [27]) exchange-correlation functional for the DMOL (TITAN) case. For the computation, we have used a double numerical basis set together with polarization functions for DMOL, and a LACVP\*\* [28] basis set in the case of TITAN. The reliability and the method dependence of the predicted geometries were tested carrying out a comparative study for the dimeric interdistance. As we can see from Fig. 1, the qualitative features are almost the same and the minimum predicted distances (2.44 Å for DMOL, and 2.49 Å for TITAN calculations) are in very good agreement with the experimental value of 2.47 Å [29,30].

In Fig. 2 we show a series of snapshots of the elongation of a gold nanowire. After forming a one-atom-thick constriction in Fig. 2b, further stretching induces the generation of an LAC consisting of three hanging atoms [Fig. 2(c)]; finally, the constriction breaks and the apexes retract [Fig. 2(d)]. This atom chain has been chosen because it displays a high contrast and also a peculiar interatomic distance distribution: (a) two bonds within the frequently reported range (3.4 and 3.5 Å, error bar 0.2 Å)

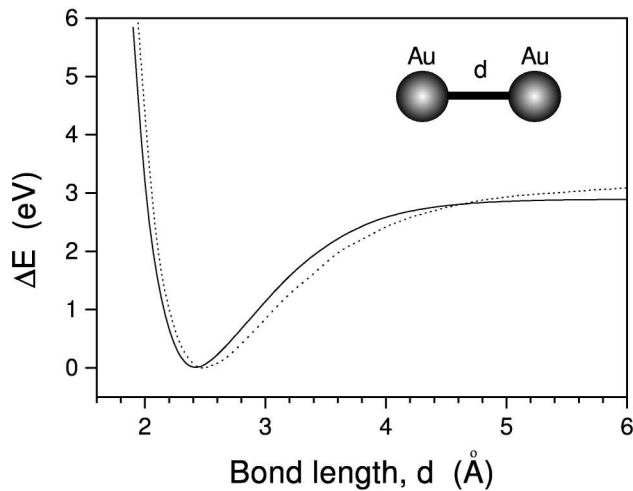


FIG. 1.  $\text{Au}_2$  total energy (relative to the minimum) as a function of the interatomic distance. Solid line (dotted line) corresponds to calculation with DMOL (TITAN) package.

and (b) an extremely long bond attaining 4.8 Å. Bonds in the 4.5–5 Å interval have already been reported [13], but although they do occur they have been observed only in very rare cases in our HRTEM experiments. It is interesting to observe the LAC interatomic distance histogram distribution (Fig. 3). Although the number of counts is rather low, we can easily observe that the bond-length values cover the whole range from 2.88 Å (nearest-neighbor distance) to 3.7 Å. The histogram shows a peak position at about 3.6 Å, which seems to be a threshold value. In addition, an isolated point is measured at 4.8 Å, corresponding to the image in Fig. 2(c).

The image in Fig. 2c allows the clear identification of two quite different interatomic distances which coexist on the same LAC. Thus, they cannot be related to the same phenomena, as, for example, tensile stress on clean gold atoms. This example suggests that the presence of contamination is one of the main issues to be analyzed, in particular considering that light atoms such as carbon would not be detectable within the signal-to-noise ratio of typical HRTEM images [15]. We have then proceeded to model the LAC structures considering the presence of carbon contamination. Since it has also been speculated that other atoms could be present [15], we have analyzed N, O, S, and Si atoms as well. However, carbon is the atom that provides results more consistent when compared to the experimental data. Thus we present here only the C results.

Initial structures were generated considering that the gold atoms are at arbitrary positions forming linear chains at distances of  $\sim 4.0$  Å. The carbon atoms were positioned at distances of  $\sim 1.5$  Å above the middle chain positions. Geometrical optimizations were then carried out. No constraints or symmetries were imposed. We have adopted the standard “naked” cluster approach, where no hydrogen or dummy termination atoms are used [31,32]. Recent *ab initio* DFT calculations for suspended gold chains [6]

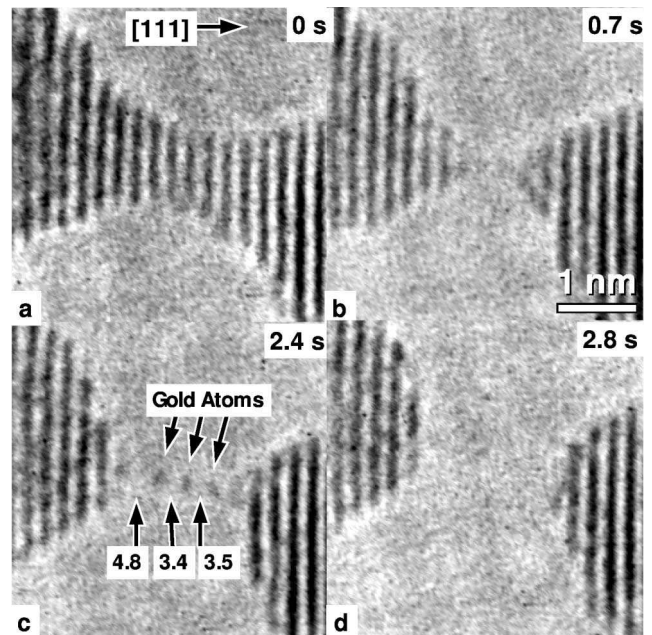


FIG. 2. (a)–(d) Nanowire time evolution when stretched approximately along the [111] direction. An LAC is formed in (c), where the Au-Au interatomic distances are indicated in Å (see text for explanations). Atom positions appear dark.

showed that the geometries for naked finite and infinite (cyclic boundary conditions) structures are essentially the same. This is an indication that the naked approach is appropriated for LACs.

In Fig. 4, we present the results for some selected structures obtained with DMOL; TITAN calculations produced similar results. The displayed examples are representative of possible structures considering the inclusion of carbon atoms at different positions or configurations. We have

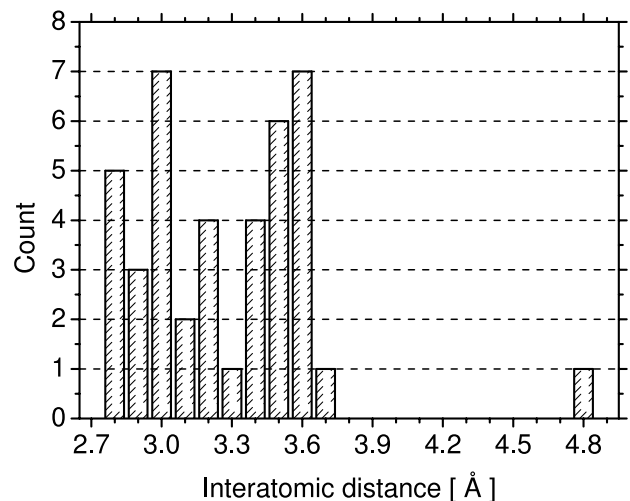


FIG. 3. Histogram on bond lengths measured between hanging atom in gold LACs. A total of 41 different distances are included. The analyzed LACs were generated from wires elongated along different crystallographic directions [14].

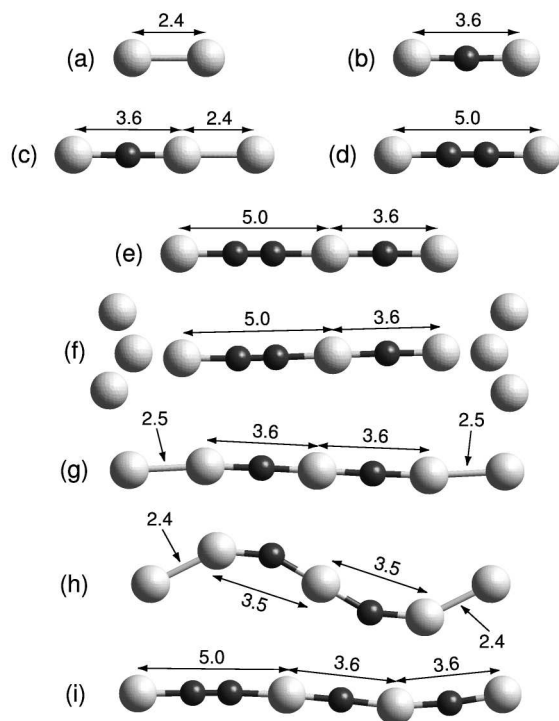


FIG. 4. Optimized gold chains with carbon impurities, for selected configurations. The chain (a) is a gold dimer. The other chains, except (f), are bidimensional molecules, contained in the figure plane. The system in (f) is a gold-carbon chain, with suspended tips in the extremes, composed by four gold atoms in a near (100)-Au geometry. Light (dark grey) spheres correspond to gold (carbon) atoms in the chain. Distances are in Å.

considered C incorporation both in its atomic and dimeric forms. In the former case, C-Au and the Au-Au distances are of 1.8 and 3.6 Å, respectively, and the structures are almost linear [Fig. 4(b)]. It is interesting to notice that the presence of a C atom between gold atoms does not affect their next Au-Au distances [Fig. 4(c)] which remains at the same value of the  $\text{Au}_2$  [Fig. 4(a)]. The same behavior is observed for the  $\text{C}_2$  incorporation, with the exception that the Au-Au distances are now  $\sim 5.0$  Å [Figs. 4(d) and 4(e)]. To verify whether the presence of a large number of terminal gold atoms would affect these bond lengths, we have also considered the case of adding two pyramidal (four atoms each) gold structures [Fig. 4(f)] at the chain termination. As we can see, the distance pattern is almost the same as Fig. 4(e).

In Figs. 4(g) and 4(h), we show the obtained theoretical structures in two situations, totally free to relax and with the length geometrical constraint to match the total LAC length as observed in the experimental chain reported in Fig. 3 of Ref. [5]. For Fig. 4(g) the values are almost the same for similar structures considered in Figs. 4(b) and 4(c). For the constrained structure [Fig. 4(h)], we observe that the distances are slightly affected (0.1 Å reduction) and can be attributed to the observed bending. Considering the experimental error bar (0.2 Å), the agreement between

the experimental and theoretical data is excellent, providing strong support to the presence of C atoms as proposed. In Fig. 4(i) we show a predicted structure for the case of an unstrained linear chain of four gold atoms including dimeric and atomic C incorporation. This system is to be compared with the LAC of Fig. 2(c). Again, considering the error bar there is an excellent match between the experimental and theoretical data.

The theoretical calculations presented above have mainly addressed the effect of carbon incorporation into the suspended atom chains. We stress that the existence of distances in the range of 3.0–3.6 Å do not necessarily demand the existence of C impurities. This can be deduced from the bond-length histogram in Fig. 3 which shows (within available low statistics) a continuous range from the expected gold distance in the bulk form to 3.7 Å, as it should be expected for tensile stress elongation applied on clean bonds. However, the histogram peak at about 3.6 Å could result as a direct effect of the C presence. An alternative explanation for the more frequent observation of 3.6 Å interatomic distance can be that this value is the threshold for elongation [33], and further increase would require larger tensile stress. At this point, the apexes start to absorb the elastic energy because they have larger degrees of freedom, as predicted in molecular dynamic simulations [34,35]. Thus, the more frequent occurrence of the 3.6 Å bonds is due to the fact that this length has a longer lifetime and then allows better imaging conditions during the experiments. The experimental data do not allow us to rule out the two situations (clean or contaminated). However, the histogram profile seems to be more compatible with the coexistence of the two regimes.

As for the longest Au-Au distances of  $\sim 4.0$ – $5.0$  Å our results strongly indicate that they should not exist (as evidenced by many theoretical works) [6,19,21,22]. To explain these distances we must invoke the presence of impurity contamination, more specifically  $\text{C}_2$ . There are many possible sources of contamination in transmission electron microscopy work, such as vacuum oil from rotatory and diffusion pumps, grease and rubber O-rings, etc. Concerning the physical origin, radiation damage of adsorbed hydrocarbon molecules causes a carbon rich, polymerized film to form and grow on the electron irradiated areas (for details, see, for instance, Ref. [36]). In our experiments the initial carbon layer is cleaned by the intense irradiation (see Refs. [5,14,23]); however, during the nanowire rupture the vacuum chamber contains hydrocarbon molecules from the residual gas pressure ( $10^{-7}$  torr in our HRTEM). Although these molecules are in low density, they slowly and continuously deposit carbon atoms on the nanowire surface. When these C atoms are generated close to the junction region (where the  $e$  beam is focused) they may be incorporated into the suspended atom chains. The remarkable agreement between experimental and our theoretical data, associated with the fact that the presence of C atoms

during the experiment is highly probable and should not be detectable, supports the structures we are proposing.

In summary, we have experimentally observed the formation of stable linear gold atom chains, and get direct real-space information on atomic positions and bond lengths. To explain the origin of large gold-gold interdistances in those linear chains, we have carried out *ab initio* density functional theory geometrical optimization calculations for gold clusters assuming the presence of C atoms as impurity contamination. Our results show that the apparent puzzle of the existence of long interatomic Au-Au distances (4.0–5.0 Å) can be easily explained by the presence of C<sub>2</sub> impurities. However, the bond lengths above 3.0 Å might be due to a mixture of clean stressed bonds and those contaminated by incorporating a single carbon atom. In principle, these same arguments are applicable to other metallic monatomic nanowires (formed under similar experimental conditions) such as Pt [37] and Ag [38], whose structures also present large intermetallic distances.

This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, FINEP, and FAPESP. The authors also acknowledge support from Accelrys, Inc. for helpful assistance.

---

\*Author to whom correspondence should be addressed.

Electronic address: slegoas@ifi.unicamp.br

- [1] U. Landman *et al.*, Science **248**, 454 (1990).
- [2] U. Landman, W.D. Luedtke, B.E. Salisbury, and R.L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **77**, 1362 (1996).
- [3] A.I. Yanson *et al.*, Nature (London) **395**, 783 (1998).
- [4] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature (London) **395**, 780 (1998).
- [5] V. Rodrigues and D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001).
- [6] D. Sánchez-Portal *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999).
- [7] T. Kizuka, S. Umehaa, and S. Fujisawa, Jpn. J. Appl. Phys. **240**, L71 (2001).
- [8] L. Olesen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- [9] N. Agraït, J.G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B **47**, 12 345 (1993).
- [10] J.J. Pascual *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1852 (1993).
- [11] T. Kizuka *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R7398 (1997).
- [12] T. Kizuka, Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998).
- [13] Y. Kondo and K. Takayanagi, Bull. Am. Phys. Soc. **44**, 312 (1999).
- [14] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 4124 (2000).
- [15] H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Ultramicroscopy **88**, 17 (2001).
- [16] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, Physica (Amsterdam) **191C**, 485 (1992).
- [17] J.M. Krans *et al.*, Nature (London) **375**, 767 (1995).
- [18] J.M. van Ruitenbeek, in *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.-H. Meiwes-Broer, Cluster Series (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000).
- [19] H. Häkkinen, R.N. Barnett, and U. Landman, J. Phys. Chem. B **103**, 8814 (1999).
- [20] Y. Takai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 106105 (2001).
- [21] M.R. Sørensen, M. Brandbyge, and K.W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).
- [22] M. Okamoto and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **60**, 7808 (1999).
- [23] V. Rodrigues and D. Ugarte, Eur. Phys. J. D **16**, 395 (2001).
- [24] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990); **113**, 7756 (2000). DMOL3 is available from Accelrys, Inc. as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites. <http://www.accelrys.com>.
- [25] TITAN is a program suite from Wavefunction, Inc. <http://www.wavefun.com>.
- [26] Y. Wang and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **43**, 8911 (1991).
- [27] S.J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [28] LACVP\*\* represents a basis set (developed at Los Alamos National Laboratory) with effective core potentials (ECP) that includes the outermost core orbitals. It contains the highest *s* and *p* (*s*, *p*, and *d*) shells for main group atoms (transition metals). Polarization functions are used for atoms not described with ECP.
- [29] O.D. Häberlen, S.C. Chung, and N. Rösch, Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. **28**, 595 (1994).
- [30] B.D. Yu and M. Scheffler, Phys. Rev. B **56**, R15 569 (1997).
- [31] O.D. Häberlen, S.C. Chung, M. Stener, and N. Rösch, J. Chem. Phys. **106**, 5189 (1997).
- [32] G. Pacchioni, S.C. Chung, S. Krüger, and N. Rösch, Chem. Phys. **184**, 125 (1994).
- [33] P. Pykkö and Y. Zhao, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 604 (1991).
- [34] E.Z. da Silva, A.J.R. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001).
- [35] G. Rubio-Bollinger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).
- [36] Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, edited by Peter W. Hawkes (Springer-Verlag, Berlin, 1997), 4th ed.
- [37] V. Rodrigues and D. Ugarte (to be published).
- [38] V. Rodrigues *et al.*, Phys. Rev. B (to be published); cond-mat/0201156.

### 6.3. Sumário

Brevemente, foi observado em tempo real e com resolução atômica o processo de formação e ruptura de cadeias suspensas de átomos de ouro, prata e platina. Elas são bastante robustas e exibem distâncias interatômicas bastante longas, entre 0.30 e 0.37 nm. Apesar de não se romperem facilmente, as ATC's podem se mover com facilidade sobre a superfície onde estão ligadas, fatos que podem ter importante consequência para o estudo do acoplamento elétrico entre NF's e os eletrodos onde estão sendo gerados.

A tentativa de entender as longas distâncias interatômicas mostrou que valores anômalos como 0.48 nm só podem ser explicados pela existência de dois átomos de carbono inclusos entre os átomos da cadeia. Contudo, para os comprimentos típicos de 0.29 a 0.37 nm, os dados obtidos indicam a coexistência de dois casos: a) ligações limpas, sendo esticadas; b) contaminação das ATC's com um átomo de carbono.

## 7. Conclusões e Perspectivas

Os trabalhos desenvolvidos nesta tese foram motivados pelas dificuldades encontradas na análise da condutância quantizada observada em nanofios metálicos. Usualmente, os NF's são gerados pela deformação de contatos macroscópicos, enquanto são realizadas as medidas do transporte elétrico. Neste caso, propriedades estruturais e elétricas variam simultaneamente, dificultando a compreensão das suas contribuições no comportamento da condutância observada.

A proposta de estudo deste problema envolveu: o conhecimento da estrutura adotada pelos NF's; a análise do comportamento da sua condutância e o estabelecimento de uma correlação entre elas. O estudo do arranjo atômico foi feito usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e o transporte elétrico foi estudado usando um sistema de quebra mecanicamente controlada de junções, operado em ultra alto vácuo. Estes experimentos eram otimizados para a análise de cada uma das propriedades de interesse, por isso a opção de abordar estrutura e condutância em experimentos separados.

Os estudos estruturais dos NF's metálicos permitiram revelar importantes características mecânicas destes sistemas. Foi observado que NF's são sempre cristalinos e livres de defeitos nas regiões mais finas, mesmo quando são gerados por deformação mecânica. Nestes casos, a formação de defeitos estendidos somente ocorre em planos afastados da ponta. Este comportamento concorda com estudos prévios que mostraram que os NF's são mais duros que fios macroscópicos [1]. Do ponto de vista do transporte elétrico, o comportamento da condutância em NF's é definido principalmente pela região mais fina do nanocontato, que permanece livre de defeitos mesmo quando submetido à tensão mecânica. Isso explica porque a quantização da condutância é um fenômeno robusto, sendo possível observá-lo em NF's gerados por deformação.

Também foi mostrado que os NF's exibem comportamento mecânico distinto em função da sua orientação cristalográfica. Em especial, foi mostrado que os NF's podem ser quebradiços ou dúcteis dependendo da direção cristalina de sua formação. Estes dados enfatizam que a teoria do contínuo não descreve adequadamente o comportamento

mecânico dos nanosistemas e mostra a necessidade de se considerar em detalhe o arranjo atômico adotado por eles.

Uma contribuição importante deste estudo foi mostrar que não existe uma infinidade de possíveis tipos de arranjos atômicos adotados por NF's gerados por deformação mecânica. Por serem sistemas com poucos átomos ( $\sim 10$ -200), as orientações assumidas usualmente são aquelas que permitem o máximo empacotamento de átomos na seção transversal do contato, como era de se esperar para sistemas metálicos. Pelo mesmo motivo, a forma dos NF's é, predominantemente, determinada pela energia de superfície das faces do material, como é bem conhecido para nanopartículas [2]. Estas duas conclusões mostram que a modelagem das estruturas dos NF's pode ser feita com modelos simples de cristalografia e geometria. Como exemplo, foi mostrado que NF's de ouro só adotam três tipos de estruturas, as quais foram explicadas usando como modelo o facetamento ideal esperado de uma nanopartícula de ouro, que é um cubo-octaedro truncado de faces hexagonais regulares [2]. O mesmo tipo de estudo foi feito com sucesso para o caso da prata.

A determinação do arranjo atômico dos NF's permitiu estabelecer modelos que correlacionassem o comportamento da condutância destes sistemas e a sua estrutura. Isto foi feito de duas maneiras. Em um estudo para o caso de NF's de ouro, foram feitas estimativas quanto ao comportamento e probabilidade de ocorrência de padrão do transporte elétrico com base na geometria dos possíveis NF's. As previsões mostraram excelente acordo com os dados experimentais. Por outro lado, em um estudo para o caso da prata, as estimativas foram feitas usando uma aproximação teórica semi-empírica, novamente com sucesso.

Apesar das importantes diferenças entre as duas aproximações, deve ser enfatizado que elas tiveram êxito nas previsões porque o arranjo atômico foi considerado nos cálculos. Além disso, a posição dos átomos e a forma dos NF's foram modeladas segundo uma geometria perfeita, em outras palavras, foi considerada a aproximação mais simples possível para extrair informações físicas importantes de sistemas que aparentam ser complexos. A observação da formação de cadeias suspensas de átomos pode ser considerada uma das partes mais excitantes dos trabalhos desenvolvidos nesta tese. Uma ATC é o fio mais fino que se pode conceber, já que possui um único átomo de diâmetro. Apesar disso, elas são extremamente estáveis e suportam uma incrível densidade de corrente da ordem de  $10^{13}$  A/m<sup>2</sup> ( $R \sim 13$  k $\Omega$ ,  $V = 100$  mV).

Como perspectivas, na mesma linha de pesquisa restam ainda questões muito interessantes. Por exemplo, como se comporta a formação de canais de condutância em metais com mais de uma valência [3]. Outros sistemas de grande interesse são os metais magnéticos. Devido a não degenerescência do Spin, é esperado que ocorra a separação dos canais de transporte elétrico, que podem ser ocupados separadamente. Isto implica em uma condutância que varia em saltos de  $1/2 G_0$  [3], ou, o que é mais importante, na passagem de só um tipo de Spin. Se este tipo de resultado fosse observado, representaria a possibilidade de construção de um filtro de Spins.

Para a minha formação foi muito importante ter a oportunidade de trabalhar com diferentes e poderosas técnicas de estudo de sistemas nanométricos. No entanto, posso considerar que o ponto mais importante do aprendizado foi poder correlacionar o resultado de experimentos distintos usando modelos simples, e que apesar disto foram bastante eficazes. Também tive a oportunidade de aprender a interpretar e extrair informações relevantes de medidas provenientes de microscopia eletrônica de transmissão, além de

poder implementar métodos de tratamento de dados. No estudo das propriedades elétricas dos NF's, os cuidados e dificuldades das medidas e preparação das amostras configuram uma grande bagagem de experiências que podem ser extrapolados para estudos de nanosistemas em geral.

Brevemente, os estudos desenvolvidos mostraram que é imprescindível considerar o arranjo atômico para a interpretação, não só da condutância, mas também das propriedades mecânicas dos NF's metálicos. Também foi mostrado que o número de possíveis estruturas adotadas pelos NF's é restrito, as quais podem ser interpretadas ou até previstas com o uso de regras simples já bem estabelecidas em cristalografia e física de nanopartículas. Estes resultados configuram importante estímulo para novos estudos teóricos e experimentais, fornecendo novas informações e ferramentas para o estudo de sistemas nanométricos.



## Referências

### Capítulo 1

- [1] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, e N. Tanaka, Phys. Rev. B **55**, R7398 (1997).
- [2] T. Kizuka, Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998).
- [3] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [4] V. Rodrigues, T. Furher and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 4124 (2000).
- [5] J. M. van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. van der Brom, e L. J. de Jongh em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [6] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbache, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995).
- [7] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, e C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988) .
- [8] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D.C. Peacock, D.A. Ritchie, e G.A.C. Jones, J. Phys. C **21**, L209 (1988).

### Capítulo 2

- [1] Edward M. Purcell, Curso de Física de Berkeley, 3 ed., vol. 2 cap. 4, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda.
- [2] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6 ed., p. 134, 142 e 143, New York, John Wiley & Sons, 1986.
- [3] J. M. van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. van der Brom, e L. J. de Jongh em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).

- [4] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995).
- [5] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- [6] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, e L. J. de Jongh, Nature **375**, 767 (1995).
- [7] J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gomezherrero, A. M. Baro, N. Garcia, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek, e H. P. Cheng, Science **267**, 1793 (1995).
- [8] G. Rubio, N. Agraït, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [9] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, e L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **69**, 140 (1992).
- [10] J. L. Costa-Krämer *et al.*, Surf. Sci. **342**, L1144 (1995).
- [11] K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- [12] W. A. de Heer e D. Ugarte em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [13] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, e N. Tanaka, Phys. Rev. B **55**, R7398 (1997).
- [14] Y. Kondo, K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
- [15] T. Kizuka, Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998).
- [16] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [17] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, Science **248**, 454 (1990).
- [18] T. N. Todorov e A. P. Sutton, Phys. Rev. Lett. **70**, 2138 (1993).
- [19] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, e T. N. Todorov, Phys. Rev. B **52**, 5036 (1995).
- [20] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, e R. L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **77**, 1362 (1996).
- [21] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, e K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).
- [22] H. Häkkinen, R. N. Barnett, e U. Landman, J. Phys. Chem. B **103**, 8814 (1999).
- [23] A.I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, e J. M. van Ruitenbeek, Nature **395**, 783 (1998).
- [24] A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **79**, 2157 (1997).
- [25] R. H. M. Smith, C. Untiedt, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **87**, 266102 (2001).
- [26] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, e F. Flores, Phys. Rev. B **56**, 10369 (1997).
- [27] J. M. van Ruitenbeek em *Metal Clusters at Surfaces* editado por K.-H. Meiwess-Broer, Cluster Series (Springer-Verlag Berlin, 2000).

### Capítulo 3

- [1] J. M. van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. van der Brom, e L. J. de Jongh em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [2] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- [3] E.G. Emberly e G. Kirczenow, Phys. Rev. B **58**, 10911 (1998).
- [4] J.P. Lowe, *Quantum Chemistry* (Academic, NY, 1978)

- [5] G.A. Landrum e W.V. Glassy, projeto YAeHMOP, <http://yaehmop.sourceforge.net>.
- [6] DMOL3 é parte dos programas Materials Studio e Cerius2, <http://www.accelrys.com>.
- [7] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990); **113**, 7756 (2000).
- [8] Y. Wang e J. P. Perdew, Phys. Rev. B **43**, 8911 (1991).
- [9] TITAN é um programa da Wavefunction, Inc., <http://www.wavefun.com/>.
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk, e M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [11] A. Roth, *Vacuum* (New York, North-Holland Publishing Company) 2<sup>a</sup> edição, pg. 3.
- [12] Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy* editado por P. W. Hawkes, Springer Series in Optical Sciences (Springer Verlag Berlin 1997), 4<sup>a</sup> edição.
- [13] David B. Williams e C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy* (New York, Plenum Press), 1<sup>a</sup> edição.
- [14] Y. Kondo, K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
- [15] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [16] D. Ugarte, Nature **359**, 707 (1992)
- [17] S. M. Folies, MRS Bulletin February, 24 (1996).

## Capítulo 4

- [1] G. Rubio, N. Agraït, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [2] Rubio-Bolliger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).
- [3] S.P. Jarvis, M.A. Lantz, H. Ogiso, H. Tokumoto and U. Dürig, Appl. Phys. Lett. **75**, 3132 (1999).
- [4] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, Science **248**, 454 (1990).
- [5] U. Landman em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [6] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, e K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).
- [7] U. Durig em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [8] L. D. Marks, Rep. Progr. Phys. **57**, 603 (1994).
- [9] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).

## Capítulo 5

- [1] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [2] J. M. van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. van der Brom, e L. J. de Jongh em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [3] U. Durig em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [4] L. D. Marks, Rep. Progr. Phys. **57**, 603 (1994).
- [5] J.M. Krans, J.M. van Ruintenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson and L.J. de Jongh, Nature **375**, 767 (1995).
- [6] C.J. Muller, J. M. Krans, T. N. Todorov, e M. A. Reed, Phys. Rev. B **53**, 1022 (1996).
- [7] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, and F. Flores, Phys. Rev. B **56**, 10369.

- [8] W. A. de Heer e D. Ugarte em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute*, Series E: *Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).
- [9] H. van Houten and C. Beenakker, *Phys. Today* **49**, 22 (July 1996).
- [10] T. N. Todorov e A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).
- [11] C. Sirvent, J. G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo, e F. Flores, *Phys. Rev. B* **53**, 16086 (1996).
- [12] E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
- [13] H. Häkkinen, R. N. Barnett, e U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
- [14] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- [15] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **52**, 8499 (1995).
- [16] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, e T. N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).
- [17] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, e K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- [18] J.L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales and P.A. Serena, *Surf. Sci.* **342**, L1144 (1995).
- [19] K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, e F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **56**, 2208 (1997).
- [20] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [21] E.G. Emberly e G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998).
- [22] J.P. Lowe, *Quantum Chemistry* (Academic, NY, 1978)
- [23] G.A. Landrum e W.V. Glassy, projeto YAeHMOP, <http://yaehmop.sourceforge.net>.

## Capítulo 6

- [1] Y. Kondo e K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [2] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [3] M.R. Sørensen, M. Brandbyge e K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- [4] A.I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H.E. van den Brom. H. Agraït e J.M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- [5] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, e N. Tanaka, *Phys. Rev. B* **55**, R7398 (1997).
- [6] T. Kizuka, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4448 (1998).
- [7] Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, e R. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106105 (1991).
- [8] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, e K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
- [9] H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
- [10] J.A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J.J. Kohanoff, F.D. Di Tolla and J.M. Soler, *Surf. Sci.* **426**, L441 (1999).
- [11] M. Okamoto e K. Taakyanagi, *Phys. Rev. B* **60**, 7808 (1999).

- [12] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001).
- [13] Rubio-Bolliger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).
- [14] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García and J.M. Soler, Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999).
- [15] H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo e K. Takayanagi, Ultramicroscopy **88**, 17 (2001).
- [16] N. V. Skorodumova e S. I. Simak, Cond-mat/0203162 (2002).
- [17] S. R. Bahn e K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **87**, 266101 (2001).
- [18] R. H. M. Smith, C. Untiedt, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **87**, 266102 (2001).
- [19] A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, and F. Flores, Phys. Rev. B **56**, 10369 (1997).
- [20] Y. Kondo e K. Takayanagi, Bull. Am. Phys. Soc. **44**, 312 (1999).
- [21] DMOL3 é parte dos programas Materials Studio e Cerius2, <http://www.accelrys.com>.
- [22] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990); **113**, 7756 (2000).
- [23] Y. Wang e J. P. Perdew, Phys. Rev. B **43**, 8911 (1991).
- [24] TITAN é um programa da Wavefunction, Inc., <http://www.wavefun.com/>.
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, e M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

## Capítulo 7

- [1] G. Rubio, N. Agraït, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [2] L. D. Marks, Rep. Progr. Phys. **57**, 603 (1994).
- [3] J. M. van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. van der Brom, e L. J. de Jongh em *Nanowires*, Vol. 340 da *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. García (Kluwer, Amsterdam, 1997).



## Apêndice

# Structural and Electronic Properties of Gold Nanowires

V. Rodrigues<sup>1,2</sup> and D. Ugarte<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil.

<sup>2</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin- UNICAMP, C.P. 6161, 13083-970 Campinas SP, Brazil.

Received: date / Revised version: date

**Abstract** We have used high resolution transmission electron microscopy to determine the structure of gold nanowires generated by mechanical stretching. Just before rupture, the contacts adopt only three possible atomic configurations, whose occurrence probabilities and quantized conductance were subsequently estimated. These predictions have shown a remarkable agreement with conductance measurements from a break junction operating in ultra-high-vacuum, corroborating the derived correlation between nanowire atomic structure and conductance behavior.

**PACS.** 68.66.La Quantum wires – 68.65.-k Low-dimensional, mesoscopic, and nanoscale systems: structure and nonelectronic properties – 73.63.-b Electronic transport in mesoscopic or nanoscale materials and structures

## 1 Introduction

Nanometric systems are attracting a great interest in the scientific and technological community due to the novel physical and chemical properties that appears in materials in this size range. Among several phenomena, the quantum conductance of metal nanowires (NWs) is concentrating a great research effort. NWs can be generated by bringing into contact two surfaces which are subsequently pulled apart; during the contact stretching and just before rupture, the conductance display flat plateaus connected by abrupt jumps whose value is approximately a conductance quanta  $G_0 = 2e^2/h$  (where  $e$  is the electron charge and  $h$  is Planck's constant) [1]. Although the simplicity of this experimental approach, we must take into account that a different nanowire is generated for each elongation procedure and also, that the conductance changes reflect a complex superposition of structural and electronic effects; then it is rather difficult provide a detailed interpretation [2].

In this work, we have studied the atomic arrangement of gold NWs *in situ* in a HRTEM, and we have observed that during their elongation, the contacts adjust themselves to adopt merely three possible atomic arrangements in order to maximize the NW cross section atom packing. We have modeled the structures, predicted their occurrence probabilities and conductance behavior. Using an independent experiment, a Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) [3] operating in ultra high vacuum (UHV), we performed electrical transport measurements showing a remarkable agreement with our predictions. This approach provides a novel framework to ana-

lyze individual conductance curves of gold NWs generated by mechanical stretching. We have also studied in detail the atomistic processes involved in the formation and elongation of suspended chain of gold atoms.

## 2 Experiment

We have generated NW *in situ* in a HRTEM (JEM3010, UHR, 300 kV) using the method developed by Takayanagi's group [4,5]. The procedure consists in focussing the microscope electron beam (current density 120 A/cm<sup>2</sup>) on the sample to perforate and grow neighboring holes until a nanometric bridge is formed between two of them. We have used a self- supported polycrystalline gold thin film (5 nm thick, deposited on a holey carbon grid) in order to generate NWs between apex of different orientations and elongate them in different directions [6]. Atomic resolution image acquisition has been performed after reducing the electron beam intensity to its usual value (30 A/cm<sup>2</sup>). A digital camera (Gatan MSC794, acquisition time 1 s) was used to acquire micrographs and a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s) associated with a conventional video recorder was used to register NW real-time evolution.

The procedure described above, allows us to generate NW with a remarkable stability, because the NW, its apexes and the surrounding thin film regions form a monolithic block, and in consequence, the NWs formed by a few atomic layers usually show a long life time (1-10 minutes). Although this stability, the generated NWs elongate spontaneously, get thinner and then break due to the relative slow movement of the NW apexes. This apexes displace-

<sup>a</sup> e-mail: ugarte@lnls.br

ment are probably due to a film deformation induced by thermal gradients between parts of the sample, as usually observed in TEM thin film work. A critical aspect when studying such tiny nanostructures is the presence of contaminants, the most critical one in TEM is amorphous carbon. However, we must keep in mind, that the intense electron irradiation transforms carbon into bucky-onions and finally clean the gold surface [7].

The electric transport properties of gold NWs were studied using an independent instrument specially designed for this purpose, namely an UHV-MCBI [8]. In this approach, a macroscopic gold wire (99.99 %,  $\phi = 75 \mu\text{m}$ ) is glued in a flexible substrate in two points; then it is fragilized in a point between the two fixing parts by a incomplete cut. By bending the substrate *in situ* in the UHV, we break the wire and produce two clean gold surfaces; using the same bending movement, the fresh tips are put together and separated repeatedly in order to generated and deform NWs. Its important to remark that in this configuration the NWs are generated from surfaces obtained in UHV ( $< 10^{-8}$  Pa), so it is expected to have a clean sample for few hours [8]. This care with vacuum conditions is extremely important to generate reliable experimental measurements on NW properties [6,9].

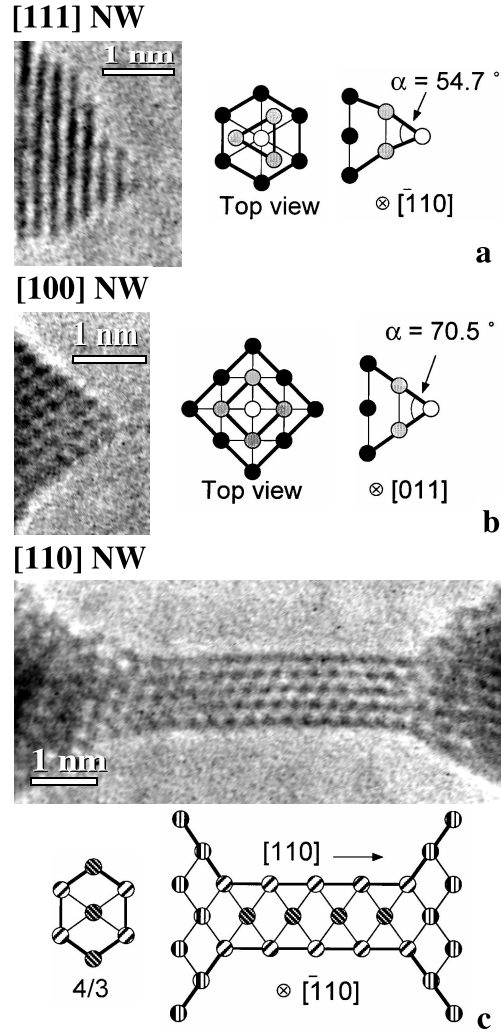
Electrical measurements were done using a home-made voltage source, and current-voltage converter powered with isolated batteries to reduce electrical noise. Data acquisition was based on a 8 bits digital oscilloscope (Tektronic TDS540C, 2 GSamples/s, Bandwidth 500 MHz); this electronic systems was developed with the aim of improving the conductance measurement precision, yielding values with a relative error of  $(\Delta G/G) \sim 10^{-4}$ .

The applied voltage was 100 mV, and the conductance was measured in the  $[0, 2.7] G_0$  range to improve the detection of the last two quantum conductance plateaus.

### 3 Results

We have analyzed several hundreds of NWs breaking processes by means of HRTEM images and also the dynamical behavior by means of video recordings. The main conclusions that could be derived from the observation of the last stages of elongation (just before breaking) are: a) gold NWs are crystalline and free of defects [10]; b) they show only three NW atomic arrangement because the neck region adjusts its atomic configuration to get that one of the  $[111]/[100]/[110]$  gold zone axis is parallel to the elongation direction (fig. 1). In simple terms, the first observation is explained because defects are not energetically favored in nanostructures [10], and the second one because the three adopted orientations maximize the atomic packing in the NW cross section [6].

Besides, these three NW types display substantial differences concerning the constriction morphology and mechanical behavior. NWs along  $[111]$  and  $[100]$  directions show a by-pyramidal shape, and evolve to form one-atom-thick contacts (fig. 1a,b), what can be described as a ductile behavior. These two kinds of NWs, usually form a suspended atom chain structure as the ultimate thinnest

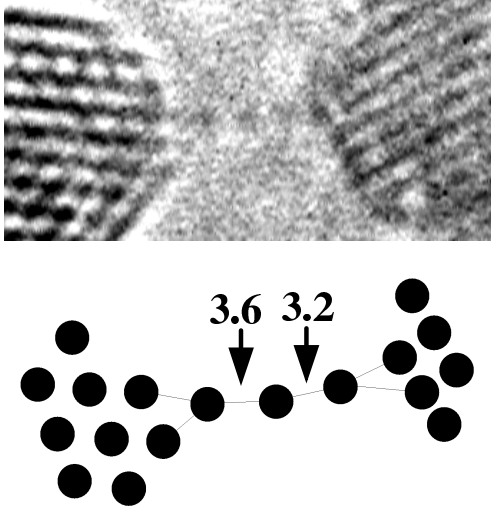


**Figure 1.** HRTEM images of gold NWs, atomic positions appear dark. a)  $[111]$  atom-chain NW; b)  $[100]$  NW; c) rod-like  $[110]$  NW. Schematic representations of suggested atomic arrangement for the gold NWs are also shown, top and side views are displayed and opening tip angles ( $\alpha$ ) are indicated.

contact [4,11,12]. On the other side, NWs that are formed along  $[110]$  direction display a rod like morphology [5] with aspect ratio in the 3-6 range (fig. 1c), and they break abruptly, as being brittle, when they are rather thick, ordinarily 3-4 atomic layers.

The three observed neck morphologies can be understood by using the geometrical Wulff construction [13] to model the expected morphology of the apexes along the three observed zone axis. A  $[111]$  NW pyramidal apex would be generated by alternating 3  $(111)$  and 3  $(100)$  facets (fig. 1a); in a similar way, a gold pyramid along  $[100]$  would be limited by four  $(111)$  facets (fig. 1b). The rod like shape of NWs along  $[110]$  axis can be explained by the existence of two families of low energy  $(111)$  planes that lie parallel to this direction (fig. 1c).

As mentioned above,  $[111]$  and  $[100]$  NW usually form one-atom-thick constriction (atom chains, ATC) whose length is in the 2-4 atoms range. These chains may last

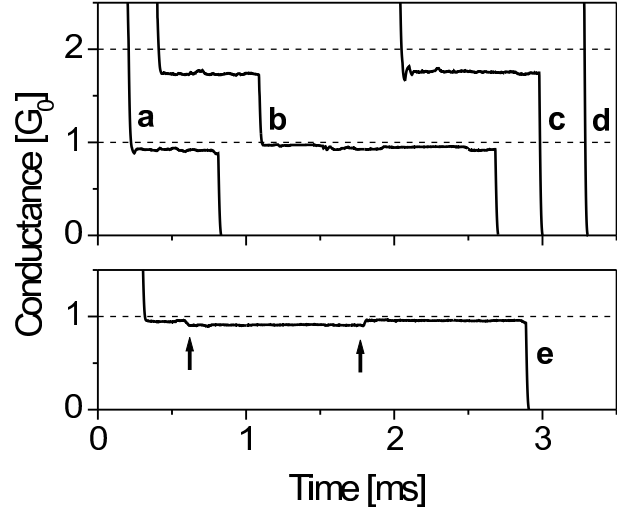


**Figure 2.** Atomic resolution image of an atom chain formed by 3 gold atoms (upper part). Atomic positions appear as dark dots. A schematic view is displayed at the lower part, distances are marked in Å ( $\pm 0.2$  Å).

several tens of seconds, what is surprising for such a tiny structure. However, the most unexpected fact on ATCs is the interatomic bond lengths which is in the 0.30-0.36 nm range (fig. 2) [4,11,12], being much longer than the nearest neighbor distance in bulk gold (0.289 nm). The bonds and ATC lengths measured in this work are in full agreement with previous data obtained within the ultra clean environment of an UHV-TEM [4].

Time resolved atomic resolution observations of ATCs have revealed that although the ATCs seem to be strongly bounded to the tips, their sticking point can move rather easily on the apex surface, what may help to accommodate apex movements [12]. This behavior is analogous to gold atoms on (111) surfaces where the surface potential display a shallow corrugation inducing a low diffusion barrier (0.1 eV [14]).

Figure 3 shows some examples of conductance curves acquired with the UHV-MCBI; as in most metal NW experiments, we can not control the kind of generated nanowire, then all curve profiles are different [3,15,16]. The conductance curves display horizontal plateaus and abrupt jumps between them; the plateau values are very close to the expected integer multiples of  $G_0$ . From the conductance range measured in this work, four different curve profiles can be identified and are presented in fig. 3: a) a single plateau at 1  $G_0$ ; b) plateaus at 1 and 2  $G_0$ ; c) a single plateau at 2  $G_0$ ; d) no plateaus below 2.7  $G_0$ . It is important to note that when the NW breaks, all the conductance curves always attain the zero value, and this is an indication of cleanness. When some contamination is present (ex: by just waiting many hours after the wire break in UHV), we usually observe the appearance of small short plateaus at 0.1-0.2  $G_0$  and also curves displaying a single and long 1  $G_0$  plateau appear more frequently. Except this detected evolution of the curve profiles with time (6-24 hours), a quick analysis do not reveal any major dif-



**Figure 3.** Atomic resolution image of an atom chain formed by 3 gold atoms (upper part). Atomic positions appear as dark dots. A schematic view is displayed at the lower part, distances are marked in Å ( $\pm 0.2$  Å).

ferences with conductance measurements in experiments performed with poorer vacuum levels or even at ambient conditions.

## 4 Discussion

The fact that HRTEM has revealed that, before breaking, gold NWs adopt merely three kinds of atomic arrangements with two different mechanical properties, represents a fundamental information to try to get a more deeper understanding of the origin of the different conductance curve profiles observed experimentally. Firstly, these observations limit to a few the numbers of possibilities to analyze, and secondly the constriction morphology and its evolution provide us with a very good basis for modeling the atomic structure.

A first point to be considered is the final size of a NW before rupture and if it is possible to deduce the related conductance. In these terms, it has been shown that one-atom-thick gold contacts should have a conductance close to a single quantum [1]; then NWs along [111] and [100] (fig. 1a,b) should show their lowest conductance as a plateau close to 1  $G_0$ . On the other hand, rod-like [110] contacts should not display the 1  $G_0$  plateau because they break abruptly when formed by 3-4 atomic layers.

As in our conductance experiments, there is no control on the orientation of the NW apexes nor of its elongation direction [6], there should be no preferential orientation for the NWs and the final adopted structure would be the closest zone axis to the elongation direction. This should be valid for constrictions where both apexes have the same crystallographic orientation or not; for the second case the apex which is closest to a zone axis will prevail over and, dominate the neck thinning process. Then, for each NW type, the appearance rate would be proportional to the

multiplicity of its zone axis, namely 3 for [100] NWs, 4 for [111] NWs and 6 for [110] NWs. In this way, a 7/13 percentage ([111] and [100] NWs) of the conductance curves should display a 1  $G_0$  plateau.

In order to verify this prediction, we have counted how many conductance curves showed a last plateau at 1  $G_0$  (ex. curves a and b in fig. 3), from series formed by 500 measurements. Table 1 displays the result of the analysis and a remarkable agreement with our prediction can be verified. In addition, from the obtained results, we can deduce that the last plateau for a rod-like NW is 2  $G_0$ . In order to try to differentiate the [111] and [100] NWs, we can consider that the conductance curve profile is somewhat related to the contact cross section variation [15,17]. In this sense, [111] NWs have a lower opening angle and they can be supposed to show both 2 and 1  $G_0$  plateaus, then we would expect that 4/13 of the curves show this profile. The analysis of the conductance curve series again shows a remarkable agreement, corroborating the proposed correlation between atomic arrangement and conductance behavior [6].

**Table 1.** Statistical analysis of conductance curves

|                 | Plateau at<br>1 $G_0$ | Plateau at<br>1 $G_0$ and 2 $G_0$ |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Expected values | 54% (7/13)            | 31% (4/13)                        |
| Series 1        | (52 $\pm$ 2) %        | (34 $\pm$ 2) %                    |
| Series 2        | (56 $\pm$ 2) %        | (33 $\pm$ 2) %                    |
| Series 1        | (50 $\pm$ 2) %        | (31 $\pm$ 2) %                    |

Frequently, conductance curves display plateaus whose value is close to integer multiples of the conductance quanta, and in particular they show substructures and small steps as exemplified in fig. 3e for the 1  $G_0$  plateau. As discussed above, the 1  $G_0$  plateau corresponds to one-atom-thick contact and possibly to an ATC, then the subplateaus should correspond to discrete changes in the electron transmission through the NW. These small conductance jumps may be attributed to the ATC fixing points movement on the contact surfaces, as revealed by the dynamical HRTEM [12].

As a final comment, we would like to emphasize the importance of keeping the gold surface free of contamination when performing NW studies. Although gold is a noble metal, the surface become covered with many molecular species that may produce significant changes in the electron transmission coefficients [18]. In fact, the agreement between the appearance of curve profiles and our structural model is only obtained during the first hours after generating the surface in UHV [6]. Also, quite different non-linear behaviors have been observed between NW generated from clean surfaces prepared in UHV and other conditions such as ambient, poorer vacuum, or incomplete surface cleaning [9].

## 5 Conclusions

We have used two independent experiments (HRTEM and UHV-MCJB) to study structural and electrical properties of gold nanowires.

We have observed that just before rupture NWs are crystalline and free of defects, adopting merely three types of atomic configurations where one of the [100], [110] or [111] zone axis lies approximately parallel to the elongation direction. We have also revealed a correlation between the conductance curve profile and the NW atomic structure. [6]. For ATCs, we have observed that they present extremely long interatomic bonds (0.30-0.36 nm), and that their attachment point are capable of moving rather easily on the tip surface [12].

We are grateful to W.A. de Heer for encouraging and stimulating discussions. We thank LNLS, CNPq and FAPESP (Contracts: 1996/12546-0 and 1998/13501-6) for financial support.

## References

1. H. van Houten and C. Beenakker, *Phys. Today* **49**, (July 1996) 22.
2. U. Landman, *et al.*, *Science* **248**, (1990) 454.
3. J.M. Krans *et al.*, *Nature* **375**, (1995) 767.
4. H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, (1998) 780.
5. Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, (1997) 3455.
6. V. Rodrigues, T. Fuhrer and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, (2000), 4124.
7. D. Ugarte, *Nature* **359**, (1992) 707. D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **209**, (1993) 99.
8. V. Rodrigues, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1999; V. Rodrigues and D. Ugarte, *Rev. Sci. Instrum.*, in preparation.
9. K. Hansen and S.K. Nielsen, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000) 708.
10. U. Durig, in *Nanowires* 1997, edited by P.A. Serena and N. Garca (Kluwer, Dordrecht, 1997), p. 275-300.
11. A.I. Yanson *et al.*, *Nature* **395**, (1998) 783.
12. V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. B*, accepted for publication.
13. L.D. Marks, *Rep. Progr. Phys.* **57**, (1994) 603.
14. A. Pimpinelli, J. Villain and C. Godreche, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998), 121.
15. L. Olesen, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, (1994) 2251.
16. J.L. Costa-Krämer *et al.*, *Surf. Sci.* **342**, (1995) L1144.
17. A.M. Bratkovsky, A.P. Sutton, and T.N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 5036.
18. H. Häkkinen, R.N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999) 8814.

## Atomic Arrangement and Conductance of Metal Nanowires

V. RODRIGUES (a, b) and D. UGARTE<sup>1</sup>) (a)

(a) *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil*

(b) *Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, C.P. 6161, 13083-970 Campinas SP, Brazil*

(Received October 17, 2001; accepted November 26, 2001)

Subject classification: 68.65.La; 73.63.Nm

We have used high resolution transmission electron microscopy and mechanically controllable break junction technique to study metal NW structure and electrical transport properties. In the last stages just before rupture, gold and platinum nanowires are crystalline and defect-free. In particular, gold NWs assume merely three kinds of atomic arrangements, which were correlated to observed conductance behaviors.

**Introduction** The interest in nanometric systems has grown because they show intriguing new effects, which can be used to study quantum phenomena and to generate novel electronic devices. One of these systems is the metal nanowire (NW), which has attracted great attention due to its quantized conductance. NWs can be obtained in a simple way by putting in contact two clean metal surfaces and subsequently separating them; NWs are generated during the contact breaking. Just before rupture, conductance measurements display flat plateaus connected by abrupt jumps whose value is approximately a conductance quantum  $G_0 = 2e^2/h$  (where  $e$  is the electron charge and  $h$  is Planck's constant) [1]. In this kind of experiment, each new measurement corresponds to a different metal NW and conductance curves show dissimilar profiles [2], raising the question about the role of structural and electronic effects on the conductance changes.

In this work, we have analyzed gold and platinum NWs generated by mechanical elongation, using a high resolution transmission electron microscope. We have observed that, just before rupture, metal NWs are crystalline and defect-free. Also, for gold, we reduced the number of possible NW atomic configuration to only three cases. Using a simple geometrical model we have estimated the conductance behavior for each NW type and its occurrence probabilities, that showed a remarkable agreement with experimental data measured with a mechanically controllable break junction.

**Experiment** We have used two independent experiments in order to address metal NW structural and conductance questions. At first, the atomic arrangement was analyzed using time-resolved high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEM-3010, UHR, 300 kV, LaB<sub>6</sub> gun, 0.17 nm resolution, LME/LNLS, Campinas, Brazil). The NWs were generated following the procedure developed by Takayanagi et al. [3, 4]. This method consists in in situ perforating holes on a self-supported polycrystalline thin metal film (3–4 nm thick) by focussing the microscope electron beam (current

<sup>1</sup>) Corresponding author; Tel.: +55 19 3287 4520; Fax: +55 19 3287 4632; e-mail: [ugarte@lnls.br](mailto:ugarte@lnls.br)

density  $120 \text{ A/cm}^2$ ). NWs are obtained when a nanometric bridge is formed between two neighboring holes. At this point, the TEM is turned to its usual operation conditions (beam density  $30 \text{ A/cm}^2$ ) and atomic resolution imaging is performed. NW real-time evolution was registered using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s) associated with a conventional video recorder and micrographs were obtained by a digital camera (Gatan MSC794, acquisition time  $\sim 1 \text{ s}$ ). The nanometric necks show the tendency to elongate, get thinner and break. This elongation is due to a general slow deformation of the whole thin film, which induces a relative displacement of the NW apexes. Even so, the generated NWs display an enhanced stability (lifetime  $\sim$  minutes) because NW, apexes and surrounding region form a monolithic system. The intense electron beam used to generate holes is also useful to clean the metal surface from a-C [3, 5, 6].

The conductance of metal NWs was studied using an ultra-high-vacuum mechanically controllable break junction (UHV-MCBJ) [7]. In this approach, a macroscopic wire is glued onto a flexible substrate in two points and, subsequently fragilized by an incomplete cut between these two positions. Then, *in situ* in UHV environment ( $< 10^{-8} \text{ Pa}$ ), the substrate is bent until the wire breaks in the fragile point, what generates fresh surfaces. These surfaces are put together (in contact) and separated (break contact) repeatedly in a controlled way by the substrate bending movements. Just before breaking the contact, a nanoscopic metal bridge is formed and quantized conductance is observed. This approach is specially suitable for this kind of study because, in this instrument, the NWs are generated from surfaces obtained in UHV, so it is expected that the sample will stay clean for a few hours [7]. The care with vacuum and cleanness conditions is extremely important to generate reliable experimental analysis of NW properties [2, 8]. Electrical measurements were done using a home-made voltage source, and current-voltage converter powered by isolated batteries to reduce electrical noise. Data acquisition was done using a 8 bits digital oscilloscope (Tektronic TDS540C, 2 GSample/s, Bandwidth 500 MHz); this electronic systems was developed with the aim of improving the conductance measurement precision, yielding values with a relative error of  $(\Delta G/G) \sim 10^{-4}$ .

**Gold NW Structure** The use of a polycrystalline thin film allows the generation of NWs between apexes of different crystallographic orientations and to elongate them in different directions. We have analyzed hundreds of generation and rupture processes by means of HRTEM micrographs and time-resolved data. It is important to emphasize that we concentrate our studies in the NW behavior just before rupture; Fig. 1 shows some examples of gold NW morphologies. For this metal, some remarkable NW properties could be derived; first, NWs are crystalline and defect-free, showing that defects are not energetically favored in this size range [2, 10, 11]. Second, we have observed that just before rupture, gold NWs assume merely three kinds of atomic arrangement; they adjust the tiny bridge region to get an atomic configuration, so that one of the  $[111]/[100]/[110]$  gold zone axis lays parallel to the elongation direction. Figure 1a and b are examples of NWs along  $[100]$  and  $[110]$  directions respectively. This selectivity can be understood considering that these orientations maximize the atom packing in the NW cross section [2].

In addition, two distinct morphological and mechanical behavior properties have been observed. NWs formed along  $[111]$  and  $[100]$  display apexes with pyramidal shape, that evolve at the end an one-atom-thick point contact (see Fig. 1a) and subsequently form suspended atom chains (ATC). On the other side, NWs aligned along

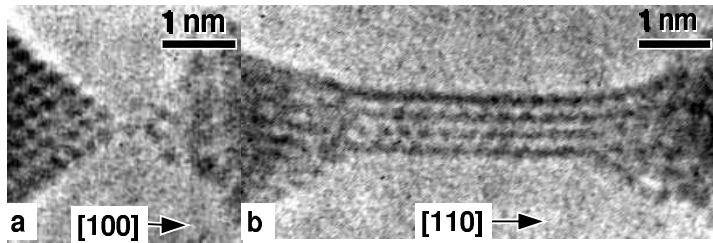


Fig. 1. HRTEM images of Gold NWs. Atomic positions appear dark. a) [100] bi-pyramidal atom contact. b) Rod-like nanojunction along [110] direction

[110] direction display rod-like morphology (see Fig. 1b) [4]; which breaks abruptly when they were 3–4 atomic layers thick, in contrast to the two other cases. Roughly, the [111] and [100] NWs seem to have a ductile behavior, while [110] NWs are brittle.

The three NW shapes can be modeled by means of the Wulff construction [12]; in this approach, the shape of small cluster is determined by the lower energy facets. For gold, the lower energy surfaces are (111) and (100) [12]; the [111] NWs can be composed alternatively out of three (111) and three (100) planes (Fig. 2a), [100] NW can be built by four (111) facets (Fig. 2b). The rod morphology of the [110] NWs is generated by four (111) type facets that are parallel to the neck elongation direction (Fig. 2c).

The observed ATCs formed along [111] and [100] directions show some unexpected behavior. These tiny contacts remain stable for several tens of seconds, even when their apexes show relative displacement [9]. However, the most surprising fact are the observed interatomic distances, that lay in the 0.30–0.36 nm range [3, 9, 13], much longer than the nearest neighbor distance in bulk, which is 0.289 nm.

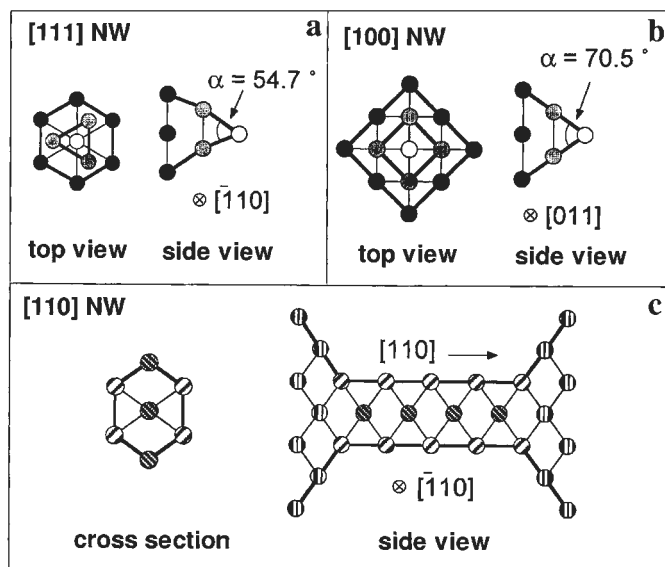


Fig. 2. Schematic representation of the proposed atomic arrangement of gold NWs, a) [111], b) [100], c) [110]. Note that [111] NWs have lower angle aperture than the [100] NWs. Also, observe the pillar like shape of the [110] NWs

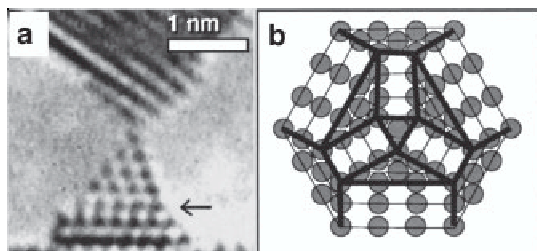


Fig. 3. a) Image showing a  $[111]$  Pt NW under tensile stress. An arrow indicates a twin defect generated at the fifth layer. b) Schema of the proposed atomic arrangement for a twinned tip (top view); bold lines indicate facet borders

**Platinum NW Structure** The study of Pt contacts was performed in a similar way as that for gold. HRTEM images revealed that the thinnest Pt contact is also a suspended chain of atoms [10], showing extremely long interatomic distances in the 0.32–0.36 nm range, what is much longer than the nearest neighbor distance in bulk ( $\sim 0.28$  nm).

In analogy to gold, platinum NWs show nanometric contacts that are crystalline and defect-free. As an instructive example, Fig. 3a shows an atomic resolution micrograph of a pyramidal tip along  $[111]$  direction, forming an one-atom contact. The Pt NW was under tensile and shear stress, however the upper part of the lower apex (imaged with atomic resolution) stayed defect-free; extended defect generation was only observed at the fifth layer counting from the tip (indicated by an arrow in Fig. 3a). The defect can be easily identified as a twin by the angular change of the right apex side, which is due to transition from a (100) facet below the defect, to a (111) facet above (the opposite happens at the left apex side).

In order to understand why this defect takes place only at the fifth, we have estimated the energy involved in the twin formation. Nanocontacts were modeled as formed by seven stacked layers along the  $[111]$  direction, with the twin defect located at different heights (see Fig. 3b as an example). The total energy of the tip was obtained using the embedded atom method (EAM) [14], which has been extensively applied to metal surfaces and clusters [15]. As a simplification, our calculation has not considered any structural relaxation, the position of the atoms followed a geometrically perfect/twinned fcc lattice [10]. From the EAM energy estimation we conclude that a defect formation at the first three layers induces minor energy increase ( $\Delta E \sim 0$  eV), so thermal energy ( $E_{th} \sim 0.026$  eV at room temperature) is sufficient to recover the faultless structure; i.e., the twin would be annihilated and could not be used to absorb elastic energy. A similar conclusion can be applied for the formation of a twin at the fourth layer. When moving the twin from the fourth to the fifth layer, the energy difference is, for the first time, positive ( $\Delta E = +0.205$  eV) and much larger than  $E_{th}$ . In consequence, a twin at the fifth layer could be used to release elastic energy, in agreement to experimental observation (Fig. 3). A complete discussion of this analyses is described elsewhere [10].

**Conductance Analysis** Using the UHV-MCBJ we have studied the conductance behavior of gold NWs. Figure 4 shows some examples of conductance curves displaying horizontal plateaus and abrupt jumps between them; the plateau values are very close to the expected integer multiples of  $G_0$ . This graphic displays four types of profiles that are obtained in experiments focus on the 0– $2.7G_0$  range: a) only one plateau at  $1G_0$ ; b) plateaus at 1 and  $2G_0$ ; c) only one plateau at  $2G_0$ ; d) abrupt rupture, no plateaus below  $2.7G_0$ .

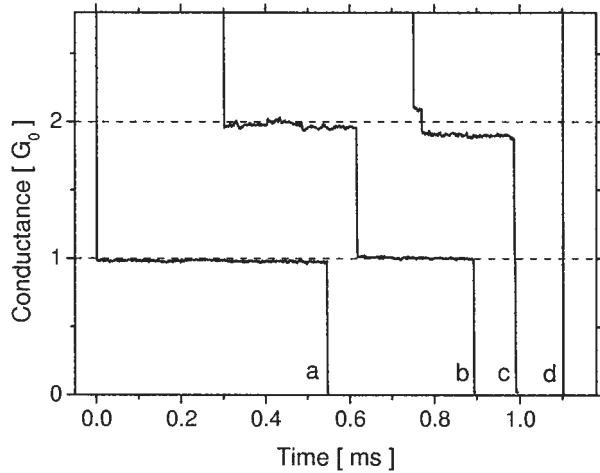


Fig. 4. Typical example of conductance behavior of gold NWs obtained using an UHV-MCBI, a) only one plateau at  $\sim 1G_0$ , b) plateaus at  $\sim 1$  and  $\sim 2G_0$ , c) single plateau at  $\sim 2G_0$ , d) abrupt NW rupture

Unfortunately, the MCBJ kind of experiment does not provide any information concerning the NW structure responsible for each of these four conductance behaviors. However, the information obtained from the HRTEM study has reduced the number of possible gold NW atomic arrangements to three mere. To try to correlate electrical transport and atomic structure of gold NWs, we can initially consider that several studies revealed that gold one-atom-contact should display conductance close to  $1G_0$  [1, 3, 16–22]. So, just before rupture, [111] and [100] NWs, the bipyramidal ones should display a plateau close to a single conductance quantum, while rod-like nanocontact should not, because they break abruptly rather thick (3–4 atom layers). In addition, the conductance evolution is somewhat related to the cross section variation [13, 17]; because the [111] neck contact has lower opening angles than the [100] one (see Fig. 2), we consider that [111] NWs are the better candidates to pass through both 1 and  $2G_0$  conductance states [22].

To verify the proposed model we perform a statistical analysis of the occurrence of each conductance pattern. In the MCBJ experiment, we do not control the crystal orientation of the apexes forming the NW, nor the direction of its elongation. So, we consider that there is no preferential configuration and the occurrence rate for each NW type would be proportional to the multiplicity of their zone axis: 4 for the [111] NWs, 3 for [100] and 6 for [110]. In summary, 4/13 of the generated NWs will be oriented along [111] and will show both 1 and  $2G_0$  plateaus (Fig. 4b); 3/13 will be [100]

Table 1  
Statistical analysis of conductance curves

|                 | [100] NWs<br>only $1 G_0$ | [111] NWs<br>$1 G_0$ and $2 G_0$ | [110] NWs<br>no $1 G_0$ |
|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| expected values | 23% (3/13)                | 31% (4/13)                       | 46% (6/13)              |
| series 1        | $(18 \pm 2)\%$            | $(34 \pm 2)\%$                   | $(48 \pm 2)\%$          |
| series 2        | $(23 \pm 2)\%$            | $(33 \pm 2)\%$                   | $(44 \pm 2)\%$          |
| series 3        | $(19 \pm 2)\%$            | $(31 \pm 2)\%$                   | $(50 \pm 2)\%$          |

NWs and will display only the  $1G_0$  plateau (Fig. 4a); and 6/13 will be rod-like contacts and will not show the  $1G_0$  plateau (Figs. 4c and d).

We have counted how many conductance curves showed each of the conductance behavior pattern in several sets of 500 consecutive NWs. Table 1 displays the result of the analysis and a remarkable agreement with our statistical prediction can be verified, corroborating the proposed correlation between atomic arrangement and conductance behavior [2].

It is important to remark that these correlation is only obtained when NWs are generated from clean surfaces, this means, during 1–2 h after the first wire rupture, in despite of the UHV environment. After this, we usually observe the occurrence of small short plateaus at  $\sim 0.1$ – $0.2G_0$ , indicating some kind of contamination [2, 8, 22]; also, in this situation, the number of curves displaying a single and long  $1G_0$  plateau raises.

**Conclusion** We have observed that just before rupture, atomic size metal contacts are crystalline and defect-free [2, 10]. Using time-resolved HRTEM, we have shown that gold NWs assume only three atomic configurations, which was explained using Wulff construction [2]. Both gold and platinum NW display the formation of ATC, with extremely long interatomic distances (0.3–0.36 nm) [9, 10]. In addition, we have been able to predict the correlation between gold NW structures and their conductance curve behavior, what showed remarkable agreement with experimental data [2].

**Acknowledgements** We are grateful to W. A. de Heer for encouraging and stimulating discussions. We are indebted to P. C. Silva and J. Bettini for assistance during experimental works. We thank LNLS, CNPq and FAPESP (Contracts 1996/12546-0 and 1998/13501-6) for financial support.

## References

- [1] H. VAN HOUTEN and C. BEENAKKER, *Phys. Today* **49**, 22 (July 1996).
- [2] V. RODRIGUES, T. FUHRER, and D. UGARTE, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [3] H. OHNISHI, Y. KONDO, and K. TAKAYANAGI, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- [4] Y. KONDO and K. TAKAYANAGI, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [5] D. UGARTE, *Nature (London)* **359**, 707 (1992).
- [6] D. UGARTE, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 99 (1993).
- [7] V. RODRIGUES, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas 1999.
- [8] V. RODRIGUES and D. UGARTE, *Rev. Sci. Instrum.*, in preparation.
- [9] K. HANSEN and S. K. NIELSEN, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- [10] V. RODRIGUES and D. UGARTE, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
- [11] V. RODRIGUES and D. UGARTE, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- [12] U. DURIG, in: *Nanowires 1997*, Eds. P. A. SERENA and N. GARCA, Kluwer, Dordrecht 1997 (pp. 275–300).
- [13] L. D. MARKS, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [14] A. I. YANSON et al., *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- [15] S. M. FOILES, M. I. BASKES, and M. S. DAW, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [16] P. R. SCHWOEBEL et al., *Phys. Rev. B* **40**, 10639 (1989).
- [17] T. N. TODOROV and A. P. SUTTON, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).
- [18] C. J. MULLER et al., *Phys. Rev. B* **53**, 1022 (1996).
- [19] C. SIRVENT et al., *Phys. Rev. B* **53**, 16086 (1996).
- [20] E. SCHEER et al., *Nature (London)* **394**, 154 (1998).
- [21] A. LEVY YEYATI, A. MARTÍN-RODERO, and F. FLORES, *Phys. Rev. B* **56**, 10369 (1997).
- [22] H. HÄKKINEN, R. N. BARNETT, and U. LANDMAN, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
- [23] L. G. C. REGO et al., in preparation.

# Metal Nanowires: Atomic Arrangement and Electrical Transport Properties

Varlei Rodrigues<sup>†‡</sup> and Daniel Ugarte<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

<sup>‡</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, C.P. 6161, 13083-970 Campinas SP, Brazil

**Abstract.** We have studied atomic arrangement and defect formation in metal nanowires generated by mechanical elongation using *in situ* High Resolution Transmission Electron Microscopy. It has been observed that the narrowest constriction of gold and platinum nanowires is crystalline and defect-free; in particular gold NWs adopt only three kinds of atomic arrangement. A model correlating these gold structures and the quantum conductance behavior is proposed, which showed a remarkable agreement with ultra-high-vacuum Mechanically Controllable Break Junction electrical transport measurements.

PACS numbers: 68.65.La, 73.63.Nm

Submitted to: *Nanotechnology*

E-mail: [ugarte@lnls.br](mailto:ugarte@lnls.br)

## 1. Introduction

The study and control of systems composed by a few atoms has attracted great interest in the scientific community due to the wide variety of new phenomena that these tiny systems display. In particular, it has been possible to build the thinnest possible wire, i.e. metal wires of one atom in diameter [1, 2, 3]. Due to their reduced size, these nanowires (NWs) exhibit robust quantum effects, as discrete electrical transport [4]. Even so, metal NW research still shows several open questions, most of them due to the way that experimental studies are performed [2, 5]. Usually, NWs are generated using a simply procedure: two metal surfaces are put together and pulled apart. During the contact elongation and just before its rupture, metal NWs are produced, displaying conductance plateaus separated by abrupt jumps whose values are approximately  $G_0 = 2e^2/h$  (where  $e$  is the electron charge and  $h$  is Planck's constant) [4]. In this experimental procedure, both the electronic properties and structure change simultaneously, rendering difficult to discriminate their roles on the conductance changes [2].

In this work we have tackled metal NW properties from two points of view, first, NW atomic arrangement has been studied using *in situ* High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), section 2. In section 3, the conductance properties of nanocontacts are analyzed by means of ultra-high-vacuum Mechanically Controllable Break Junction (UHV MCBJ) measurements. Using the results of the structure and conductance studies, we have developed a model correlating both effects on the electrical transport behavior of metal NWs.

## 2. Structural Studies

The interest in nanometric systems is motivated by the fact that their properties are different from their macroscopic analog. This happens because of their reduced sizes, which in some cases, is comparable to the electron wave lengths. From another point of view, the majority of the system atoms are at the surface, what determines important changes in the mechanical and structural properties of the systems [6]. Also, molecular dynamics simulations have shown that thermal energy is large enough to annihilate extended defects in such tiny scales [7, 8, 9, 10], so nanometric systems are expected to be defect-free below a certain size threshold.

The majority of the knowledge available on metal NW structure comes from theoretical works, as molecular dynamics simulations [7, 8, 11, 12, 13], which provide basically information of NW atomic arrangement. On the other side, due to the intrinsic difficulties of dealing with these nanoscopic systems, available experimental data is limited and, in consequence, theoretical predictions have not been always corroborated/improved. In this section we present some results obtained by means of High Resolution Transmission Electron Microscopy.

### 2.1. Experimental Methods

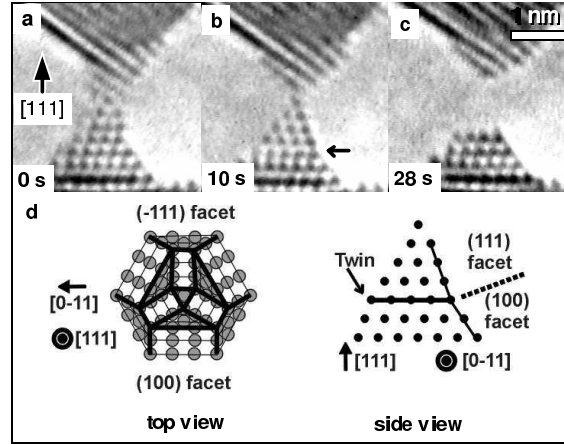
Time-resolved HRTEM (JEM-3010, UHR, 300 kV, LaB<sub>6</sub> gun, 0.17 nm resolution, LME/LNLS, Campinas, Brazil) was used to study metal NW atomic arrangements. The NWs were generated *in situ* using the procedure proposed by Takayanagi's group [1, 14]. The sample consists of a self-supported polycrystalline thin metal film (3-4 nm thick), that is perforated in several points by focusing the microscope electron beam (current density 120 A/cm<sup>2</sup>), until a nanometric bridge is formed between two holes. Then, the electron beam is turned to its usual image state (30 A/cm<sup>2</sup>) and time-resolved atomic resolution images are recorded. Data acquisition was performed using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s) and a conventional video recorder.

In this method, the nanometric contacts elongate, get thinner and break due to relative displacements of the NW apexes, which are probably generated by thermal deformations of the whole thin film. Nevertheless, NWs display an enhanced stability (lifetime  $\sim$  minutes) because the apexes and surrounding region consists of only one block. In addition, as the sample was polycrystalline, the NWs could be generated from apexes of different crystallographic orientations and elongated in different directions.

### 2.2. Pt NW Defect Formation

From the analysis of numerous HRTEM images we have concluded that platinum NWs are crystalline and free of extended defects, as expected for reduced size systems [12]. In addition, atomic resolved images provided clear evidence of the transitions size below which Pt NWs become faultless at room temperature. As an example, figure 1 shows snapshots of a NW formed along the [111] direction (thereafter noted [111] NW); from the time evolution data, it has been possible to verify that the contact was under tensile and shear stress. Detailed analysis of the pyramidal tip showed that their structure was defect-free for the first four planes counting from the tip) and the first occurrence of an extended defect (a twin) has been observed at the 5<sup>th</sup> layer (indicated with an arrow in Figure 1b). This defect seems to be created in order to absorb the elastic energy due to the shear deformation.

The energetics of the tip has been analyzed using Embedded Atom Method (EAM) [15]. The NW has been modeled as been geometrically ideal, formed by seven hexagonal layers, following expected perfect/twinned fcc arrangement along [111] direction (see figure 1d). In the calculations, structural relaxation has not considered [10]. The EAM energy estimation for the defect formation at the first three layers has shown that it represent a negligible energy variation, so that thermal energy ( $E_{th} \sim 0.026$  eV at room temperature) is enough to annihilate it. In this way, this region can not be used to introduce a twin defect and absorb elastic energy. A similar conclusion can be applied to the formation of a twin at the 4<sup>th</sup> layer. Then, moving the twin from the 4<sup>th</sup> to the 5<sup>th</sup> layer, the energy difference is  $\sim +0.205$  eV, what is positive and much larger than  $E_{th}$ . From our energetic estimations, this is the first atomic arrangement where the elastic energy, generated by the elongation, could be released, in agreement to experimental



**Figure 1.** a-c) HRTEM snapshots of a time evolution of a platinum NW formed along the  $[111]$  axis. In b) the arrow indicates the formation of a twin at the 5<sup>th</sup> layer, counting from the one-atom tip. Atomic positions appear dark. d) Top and side view of the proposed atomic arrangement for tip twinned at the 5<sup>th</sup> layer.

observation [10].

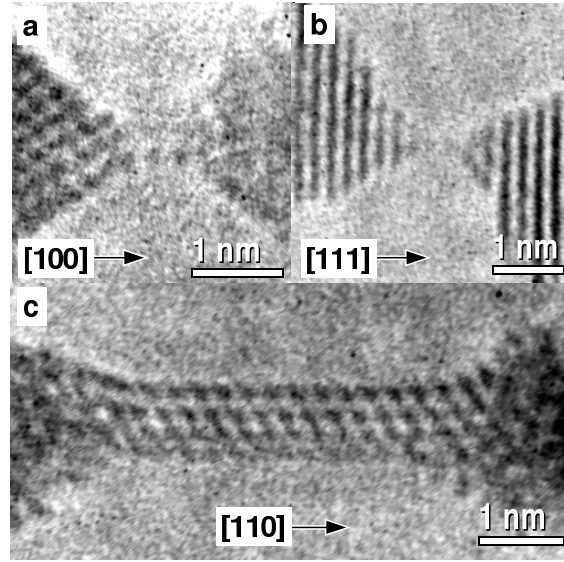
In brief, we have observed experimentally a clear size transition below which a  $[111]$  Platinum NW, at room temperature, will remain defect-free. This conclusion can be easily extended to other cases of metal NW formation.

### 2.3. Gold NW Preferred Structures

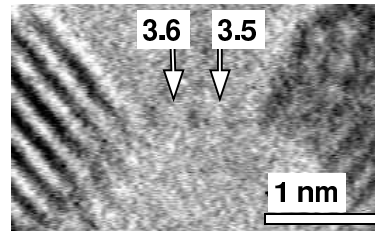
In order to study the structure adopted by gold NWs, we have analyzed hundreds of nanoconstriction evolution data obtained by the method described above. From the analysis of the experiments, we have concluded that just before rupture, gold NWs are crystalline and defect-free, confirming the results discussed in the previous section [2, 9, 10]. Besides, we have observed that the neck constrictions adjust their atomic arrangement to adopt only three configurations, where one of the  $[111]/[100]/[110]$  gold zone axis lays parallel to the elongation direction [2] (see Fig. 2). This phenomena can be explained by the fact that these axes optimize the atom packing in the neck cross-section.

These three kinds of NWs also display remarkable distinct morphological and mechanical properties. Nanoconstrictions formed along  $[111]$  and  $[100]$  directions show apexes with pyramidal shape, displaying an evolution identical to ductile material. They evolve to form one-atom-thick contacts and, afterward, form suspended chains of atoms (ATCs) [3]. NWs along the  $[110]$  direction are much different, they adopt rod-like shapes and, no one-atom-thick contact has been observed for these NWs; in fact, they break abruptly when being rather thick (3-4 atomic layer), analogous to a brittle behavior.

The observed ATCs reach lengths of 2-4 atoms and they may last for several seconds, indicating that these tiny structure is remarkably stable [3]. Besides, the ATC position on the tip surface can move rather easily, what help to accommodate the apex



**Figure 2.** Atomic resolution images of the three kinds of experimentally observed gold NWs: a) [100] NW; b) [111] NW and c) [110] NW. The [100] and [111] NW form bi-pyramidal contacts, while the [110] display rod-like neck. Also, [100] NW in a) shows an example of the suspend atom chain structure formed by two atoms.

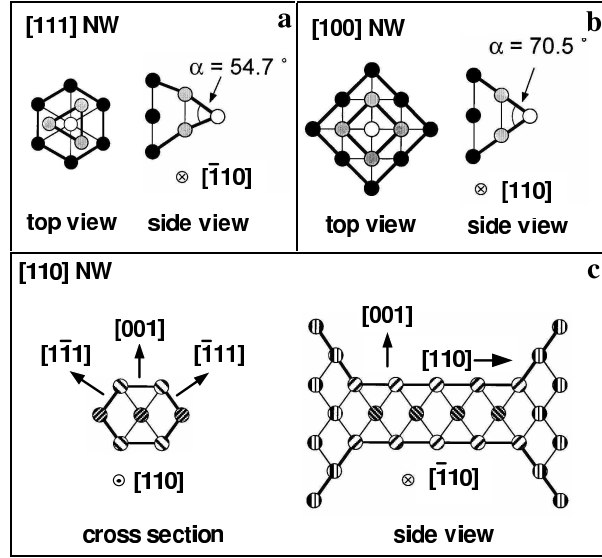


**Figure 3.** Atomic resolved image of an atom chain formed by three atoms. The distances are marked in Å ( $\mp 0.2$  Å)

movements. Moreover, the most striking information extracted from the ATC images is the surprisingly long interatomic distances, that lay in the 0.30-0.36 nm range [1, 3, 16], much longer than the nearest neighbor distance in bulk (0.289 nm), see Fig. 3. This last point have been the object of controversy and no conclusive interpretation has yet been obtained [12, 13, 17, 18, 19, 20].

#### 2.4. Wulff Model

The shape of nanoparticles is meanly determined by the lower facet energy, as described by the Wulff model [6]. For gold, the lower energy surfaces are (111), followed by (100) [6]. In this way, the [111] NWs can be composed alternating three (111) and three (100) planes (Fig. 4a), while, [100] NW can be built by four (111) facets (Fig. 4b). NWs oriented along [110] direction have their pillar shape due to four (111) planes that are parallel to the neck elongation direction (Fig. 4c).



**Figure 4.** Schematic representation of the proposed atomic arrangement of gold NWs. (a) [111]. (b) [100]. (c) [110]. Note that [111] NWs have lower opening angle than the [100] NWs. Also, note the pillar like shape of the [110] NWs

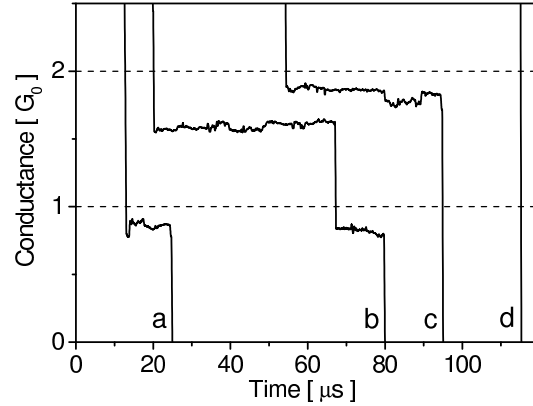
### 3. Quantized Conductance

Quantized electrical transport should be observed in metal NWs when their lengths are shorter than the electron mean free path (i.e. ballistic regime) and when their cross section diameter is of the order of the Fermi wave-length (wave-guide analog). when these two conditions are fulfilled, conductance measurement display plateaus separated by abrupt jumps as a function of the constriction width. The plateaus follow the relation  $G = nG_0$ , where  $n$  is an integer. In this section, we analyze the electrical transport behavior of gold NWs.

#### 3.1. Experimental Methods

Usually, quantized conductance has been observed in nanoconstriction generated by the elongation of metal contacts. This has been done using techniques such as Scanning Tunneling Microscope (STM) [21, 1, 22, 23] or Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) [24, 25, 26]. In the STM approach, a metallic fine tip is pressed against a substrate and subsequently retracted, during the retraction a NW is formed and elongated, while conductance data is acquired. In the MCBJ, a metal wire is two-point fixed on a flexible substrate, which is bent, breaking the wire in a pre-fragilised position. Thereafter NWs are obtained by putting in contact/separating the fresh surfaces [26].

The MCBJ approach is specially suitable for this kind of study when operated in ultra-high-vacuum (UHV,  $< 10^{-8}$  Pa) because, in this instrument, the NWs are generated from surfaces obtained *in situ* in UHV, so it is expected that the sample will stay clean for a few hours [26]. The care with vacuum and cleanliness conditions is extremely important to generate reliable experimental analysis of NW properties [2, 27].



**Figure 5.** Typical example of conductance behavior of gold NWs obtained using an UHV-MCBJ. (a) only one plateau at  $\sim 1 G_0$ . (b) plateaus at  $\sim 1$  and  $\sim 2 G_0$ . (c) single plateau at  $\sim 2 G_0$ . (d) abrupt NW rupture.

### 3.2. Gold NW conductance properties

Using the UHV-MCBJ, we have studied the conductance behavior of atom size gold NWs. The sample consisted of a macroscopic gold wire (99.99 % pure,  $\phi = 75 \mu m$ ), which was broken *in situ* in UHV. The experiment was prepared to measure in the  $[0, 2.7] G_0$  range to improve the detection of the last two quantum conductance plateaus. Figure 5 shows examples of the four kinds of profiles obtained in the experiment.

## 4. Structure and Conductance Correlation

In the usual MCBJ/STM experiments, we do not have direct access to the structure of the generated NWs. Moreover, we do not know the crystal orientation of the NWs apexes nor its elongation direction, in consequence, the information of the atomic arrangement associated to each conductance measurement is missing. Nevertheless, the presented HRTEM results have reduced to only three, the number of possible structures, fact that stimulate an attempt to try to correlate conductance curve profile and NW structure.

It has already been determined both theoretically and experimentally that gold one-atom-contact display conductance close to  $1 G_0$  [1, 17, 28, 29]. Hence, as [111] and [100] NWs form ATC, they should show a plateau close to a single conductance quanta, while the rod-like NW should not. In addition, the conductance changes are somewhat related to the contact cross section evolution [7, 16]; as the [111] neck contacts have lower opening angles than the [100] one (see Fig. 4), we can consider that [111] NWs are the better candidates to pass through both 1 and  $2 G_0$  conductance states than [100].

The experimental verification of this prediction can be done using a statistical analysis of the appearance of the patterns observed in the conductance measurements. As we said above, we do not control the atomic arrangement of the generated NW, so, we can consider that there is no preferential structure to be formed. In consequence, the

occurrence of each of the three kinds of NWs should be proportional to the multiplicity of their zone axis: 4 for the [111]-, 3 for [100]- and 6 for [110] NWs. Then, we expect that 4/13 of the generated NWs will be oriented along [111] direction and will show both 1 and 2  $G_0$  plateaus (Fig. 5b); 3/13 will be [100] NWs and will display only the 1  $G_0$  plateau (Fig. 5a); and 6/13 will be rod-like contacts and will not show the 1  $G_0$  plateau (Fig. 5c e 5d).

In order to verify the proposed correlation, we have acquired several sets of 500 curves of conductance using the UHV-MCBI. Table 1 displays the occurrence of each conductance pattern for each set; a remarkable agreement with the expected values is verified. This result shows the consistence of the proposed correlation between the atomic arrangement of gold NWs and their conductance evolution [2]. It is important to emphasize that this model provides the first tool to recognize the NW structure in individual conductance curves.

**Table 1.** Statistical analysis of conductance curves

|                 | [100] NWs<br>only 1 $G_0$ | [111] NWs<br>1 $G_0$ and 2 $G_0$ | [110] NWs<br>no 1 $G_0$ |
|-----------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| Expected values | 23% (3/13)                | 31% (4/13)                       | 46% (6/13)              |
| Series 1        | (18 ± 2) %                | (34 ± 2) %                       | (48 ± 2) %              |
| Series 2        | (23 ± 2) %                | (33 ± 2) %                       | (44 ± 2) %              |
| Series 3        | (19 ± 2) %                | (31 ± 2) %                       | (50 ± 2) %              |

The importance of the cleanness of the sample must be clearly emphasized [27]; the agreement with our model is only obtained during the first 2-4 hours after breaking the macroscopic wire, in despite of the UHV environment. After this, the occurrence of single long 1  $G_0$  plateau raises and was also observed small short plateaus at  $\sim 0.1$ - $0.2$   $G_0$ , what indicates some kind of contamination [2, 27, 30].

## 5. Summary

Using *in situ* HRTEM we have shown that, just before rupture, gold and platinum NWs are crystalline and defect-free [2, 10]. Moreover, gold assumes only three types of atomic arrangement [2]. These structures was modeled and their conductance behavior and occurrence probabilities were predict, showing a remarkable experimental agreement [2]. These results represent important improvement, providing a method to recognize one aspect of the atomic arrangement influence on electrical transport of metal NWs.

## Acknowledgments

We are grateful to W.A. de Heer for encouraging and stimulating discussions. We are indebted to P.C. Silva and J. Bettini for assistance during experimental works. We thank

LNLS, CNPq and FAPESP (Contracts: 1996/12546-0 and 1998/13501-6) for financial support.

## Reference

- [1] Ohnishi H, Kondo Y and Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [2] Rodrigues V, Fuhrer T and Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett* **85** 4124.
- [3] Rodrigues V and Ugarte D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 073405
- [4] van Ruitenbeek J M 2000 *Metal Clusters at Surfaces* Cluster Series ed K.-H. Meiwes-Broer (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) p 175
- [5] van Ruitenbeek J M, Krans J M, van den Brom H E and de Jongh L J 1997 *Nanowires* ed P A Serena and N Garca (Dordrecht: Kluwer) p 251
- [6] Marks L D 1994 *Rep. Progr. Phys.* **57** 603
- [7] Bratkovsky A M, Sutton A P and Todorov T N 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5036
- [8] Landman U, Luedtke W D, Salisbury B E and Whetten R L 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1362
- [9] Durig U 1997 in *Nanowires* ed P A Serena and N Garca (Dordrecht: Kluwer) p 275
- [10] Rodrigues V and Ugarte D 2001 *submitted*
- [11] Landman U, Luedtke W D, Burnham N A and Colton R J 1990 *Science* **248** 454
- [12] Sørensen M R, Brandbyge M and Jacobsen K W 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3283
- [13] da Silva E Z, da Silva A J R and Fazzio A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 256102
- [14] Kondo Y and Takayanagi K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3455
- [15] Foiles S M, Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [16] Yanson A I, Bollinger G R, van den Brom H E, Agraït N, van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [17] Häkkinen H, Barnett R N and Landman U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8814
- [18] D. Sánchez-Portal, Artacho E, Junquera J, Ordejon P, Garcia A and Soler J M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3884
- [19] J.A. Torres, Tosatti E, Dal Corso A, Ercolessi F, Kohanoff J J, Di Tolla F D and Soler J M 1999 *Surf. Sci.* **426** L441
- [20] Legoas S B, Galvão D S, Rodrigues V and Ugarte D 2001 *Phys. Rev. Lett.* *submitted*
- [21] Pascual J I, Méndez J, Gómez-Herrero J, Baró A M, García N, Landman U, Luedtke W D, Bogachek E N and Cheng H P 1995 *Science* **267** 1793
- [22] Kizuka T, Yamada K, Deguchi S, Naruse M and Tanaka N 1997 *Phys. Rev. B* **55** R7398
- [23] T. Kizuka 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4448
- [24] Krans J M, van Ruitenbeek J M, Fisun V V, Yanson I K and de Jongh L J 1995 *Nature* **375** 767
- [25] Muller C J, van Ruitenbeek J M and de Jongh L J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 140
- [26] Rodrigues V and Ugarte D 2001 *Rev. Sci. Instrum.* *submitted*
- [27] Hansen K and Nielsen S K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 708
- [28] van Houten H and Beenakker C July 1996 *Phys. Today* **49** 22
- [29] Scheer E, Agraït N, Cuevas J C, Levi Yeyati A, Ludoph B, Martín-Rodero A, Bollinger G R, van Ruitenbeek J M and Urbina C 1998 *Nature* **394** 154
- [30] L.G.C. Rego, Rocha A R, Rodrigues V and Ugarte D 2001 *in preparation*