

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Dissertação de Mestrado

**"Modelo Teórico para o Transporte em
Nanoestruturas"**

Alexandre Reily Rocha

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Brum

Co-orientador: Dr. Luís Guilherme C. Rego

Dissertação apresentada ao instituto
de Física "Gleb Wataghin" da Univer-
idade Estadual de Campinas como pré-
requisito para a obtenção do título de
Mestre em Física

3 de Março de 2006

If any student comes to me and says he wants to be useful to mankind and go into research to alleviate human suffering, I advise him to go into charity instead. Research wants real egotists who seek their own pleasure and satisfaction, but find it in solving the puzzles of nature.

Albert Szent-Gyrgi (1893-1986) bioquímico americano.

If we knew what it was that we were doing , then it would not be called research, would it?

Albert Einstein (1879-1955).

Conteúdo

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução Geral	1
2 Estruturas Semicondutoras	11
2.1 Introdução	11
2.2 Modelamento Teórico	13
2.3 Resultados e Discussão	17
3 Nanoestruturas Metálicas	28
3.1 Introdução	28
3.2 Metodologia	31
3.3 Aplicações da Metodologia e Resultados	34
3.3.1 Ouro	34
3.3.2 Prata	61
Conclusão Geral	69
Bibliografia	71

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente à FAPESP que financiou este projeto e meu orientador José Antônio Brum que também serviu de exemplo para a minha carreira. O Luís Guilherme atuou ao meu lado durante meu primeiro ano de mestrado como meu coorientador e durante vários dias ficamos até tarde trabalhando. Meus agradecimentos especiais também ao Daniel Ugarte e ao Varlei Rodrigues por discussões esclarecedoras e cuja interação teórico-experimental resultou bastante frutífera e ao Harry do Grupo de Teoria que sempre recebeu as minhas perguntas com paciência e com comentários persistentes.

Durante os anos de graduação e de Mestrado conheci várias pessoas que influenciaram a minha vida e a que considero com grande carinho: Luciana, Rafael, Fernando, Celso, Francisco, Gustavo e José Abel e especialmente o Rodrigo que abandonou a cidade de Dracena para fazer física (ou passar boa parte do seu tempo na cantina) e que estava sempre pronto a acompanhar-me para um café. *A los Ticos de Costa Rica (Marcela e Félix) e de Colômbia (Maya): muchas gracias.*

Também devo me lembrar da turma que veio de Recife para a pós-graduação da UNICAMP fugindo da praia e do sol por razões ainda incompreensíveis para mim: Marina, Fernando e Fred com quem passei momentos muito divertidos. Não posso esquecer dos colegas do Grupo de Propriedades Ópticas da UNICAMP com quem participei de vários lanches nas tardes de sexta-feira: Hugo, Ana, Márcio, Odilon, Edson Laureto, Michel e do Luís que resolveu seguir uma "carreira militar" no CTA em São José dos Campos.

Finalmente, gostaria de agradecer o apoio que meus pais deram às minhas escolhas. O mesmo vale para a Clarissa que sempre me incentivou e se mostrou interessada e que se fez presente nos momentos mais importantes. Obrigado pelo carinho e pelo amor que tantas vezes você me fez sentir.

Minha avó vive reclamando que seu marido nunca lhe dedicou um de seus livros. Na posição de homônimo dele, me sinto na obrigação de colocar a história de volta no eixo. Desta maneira, este trabalho é especialmente dedicado aos meus avós com quem morei durante dois anos da minha graduação e que me ensinaram a economizar energia, mas tentaram sem sucesso, me educar na arte de arrumar a cama.

Resumo

Neste trabalho estudamos, de maneira teórica, as propriedades de transporte de nanoestruturas tanto semicondutoras quanto metálicas que possuem um confinamento bidimensional. O confinamento lateral gera nanofios cuja condutância é quantizada. No caso de heteroestruturas de semicondutores, utilizamos modelo dentro das aproximações de função envelope e massa efetiva para estudar os efeitos de defeitos repulsivos na quantização da condutância. Os resultados indicam que a presença de um defeito na região confinada altera os limiares de quantização enquanto a localização do mesmo na região dos contatos diminui o valor dos patamares. Mostramos também que a posição do defeito com relação ao eixo de propagação dos elétrons relaciona diretamente os modos de propagação à densidade eletrônica dentro do fio e à relação que os mesmos tem com cada plateau.

A segunda metade desta dissertação corresponde a estudo sistemático das propriedades de transporte em fios metálicos de dimensões atômicas. Utilizamos uma metodologia baseada na Teoria de Hückel Estendida e na fórmula de Büttiker e Landauer para mostrar a relação entre o arranjo atômico e os padrões de condutância. As estruturas estudadas foram obtidas a partir de imagens estáticas de microscopia eletrônica de transmissão no modo de alta resolução e da estrutura do material *bulk*. Mostramos a partir daí que é possível correlacionar de maneira direta medidas de transporte feitas em um aparelho dedicado com as imagens observadas. Os resultados dos cálculo estão em excelente concordância com os dados experimentais mostrando, portanto a importância de se levar em conta as propriedades cristalográficas em sistema metálicos nanoestruturados.

Abstract

We have studied the transport properties of both semiconductor and metallic structures that present a two dimensional confinement. The lateral confinement gives rise to nanowires whose conductance is quantized. In the case of semiconductor heterostructures we have used a model within the envelope function and effective mass approximations to study the effects that repulsive defects might have on the conductance quantization. Our results show that the presence of a defect in the confined region raises the threshold for the quantized plateaus, while locating it at the end lead diminishes the plateau value itself. We were also able to show that the defect position with respect to the axis of propagation of the electrons is directly related to propagation modes, to the electron density inside the wire and its relation with each of the plateaus. Finally, there is evidence that the defect might function as a probe for the intensity of the wave function inside the structure.

The second half of this dissertation is a systematic study of transport properties in atom-size metallic nanowires. We have used a model based on Extended Hückel Theory and the Büttiker-Landauer transport formalism to demonstrate a relationship between the atomic arrangement and conductance profiles. The studied structures were obtained from High Resolution Electron Microscopy (HRTEM) images and the properties of the bulk material. From then on, we have used the calculations to consistently correlate the HRTEM results with transport measurements made by a dedicated experiment. Our calculations are in excellent agreement with the experimental data, showing the importance of taking into account the crystallographic properties of metallic nanostructures.

Capítulo 1

Introdução Geral

Nos últimos anos temos presenciado a miniaturização dos componentes eletrônicos em escala jamais vista antes. Conforme observamos este processo, notamos que existe um limite em que há a transição de um comportamento clássico dos componentes para outro essencialmente quântico. A produção de novos dispositivos, cada vez menores, cria portanto uma nova área, tanto em ciência básica, quanto aplicada, que tem como objetivo entender este comportamento.

A compreensão dos fenômenos que envolvem o transporte de cargas em dispositivos tanto semicondutores quanto metálicos é parte fundamental desta nova área que chamamos de Nanociência.

Seguindo a lei de Ohm, podemos definir a condutância como a razão entre a corrente e a tensão ($\frac{I}{V}$) medidos nos extremos do material. Esta grandeza é um indicador quantitativo da facilidade com que elétrons podem transitar dentro de uma determinada estrutura. Em um condutor macroscópico cilíndrico a condutância é determinada a partir da equação:

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad (1.1)$$

onde A é a área de seção transversal e L é o comprimento. A constante σ , por sua vez, é um valor que depende do material e é denominado condutividade.

Conforme diminuimos estes sistemas até dimensões nanoscópicas, observa-se o surgimento de características quânticas devido ao confinamento bidimensional. A dimensão crítica para que este fenômeno se torne preponderante são diâmetros da estrutura equivalentes ao comprimento de onda de Fermi (λ_F). Essencialmente, este confinamento faz com que o fio se comporte como um guia de onda para os elétrons permitindo que apenas alguns "modos" sejam transmitidos. Este fenômeno dá origem à quantização da condutância que tem como característica apresentar variações discretas na condutância de um nanofio seguindo a redução no diâmetro do mesmo (ou o aumento do confinamento dos elétrons) ao invés da variação proporcional à área conforme indica a equação 1.1. Além disso, esta grandeza é, aparentemente, independente

do comprimento do condutor, novamente contrariando a equação 1.1.

O novo valor para a condutância neste caso limite é dado por:

$$G = n \frac{2e^2}{h} = nG_0 \quad (1.2)$$

onde n é um inteiro, e é a carga do elétron e h é a constante de Plank. O inteiro n corresponde ao número de modos ou canais abaixo do nível de Fermi e no máximo a uma distância eV (V é a tensão aplicada entre os eletrodos) desta mesma energia. Notamos também que a grandeza G_0 depende única e exclusivamente de constantes fundamentais, ou seja, independe das propriedades do material como apresenta a equação 1.1.

Neste trabalho, em particular, estaremos interessados em condições de transporte nas quais as dimensões da estrutura sejam muito menores do que o comprimento de coerência dos elétrons, isto é, todos os espalhamentos sofridos são elásticos.

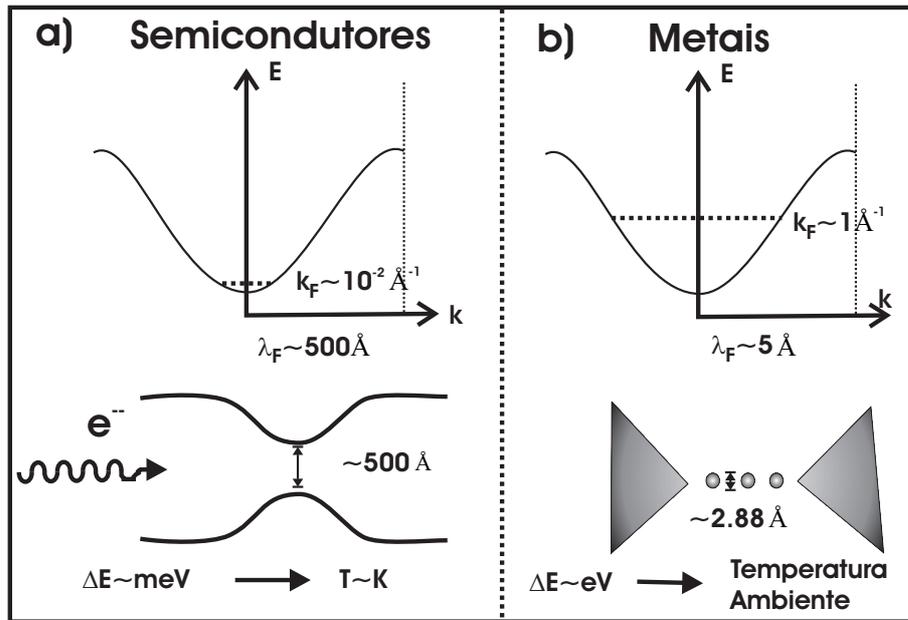


Figura 1.1: a) Esquematização do preenchimento das bandas e das escalas envolvidas como exigência para a quantização da condutância, evidenciando o vetor de onda de Fermi (k_F), o respectivo comprimento de onda de Fermi (λ_F) e as dimensões aproximadas dos sistemas a) semicondutores b) metálicos.

No caso dos semicondutores, a dopagem típica é de 10^{12} cm^{-2} . A figura 1.1a mostra um esquema do preenchimento da banda de condução de um semicondutor com esta dopagem. O valor do vetor de onda de Fermi (k_F) é da ordem de 10^{-2} \AA^{-1} , que por sua vez resulta em $\lambda_F \sim 500 \text{ \AA}$. Portanto, a constrição necessária para que a condição de quantização seja satisfeita

é desta ordem de grandeza. A figura 1.1b mostra a esquematização do preenchimento da banda de um metal. Neste caso, a mesma está parcialmente cheia, aumentando em aproximadamente duas ordens de grandeza o vetor de onda de Fermi. Conseqüentemente, λ_F diminui com um fator equivalente para, aproximadamente, 5 Å. Para efeito de comparação, a distância entre primeiros vizinhos nos metais é da ordem de 2.5 Å, ou seja, para observar efeitos equivalentes nos metais são necessárias amostras em escala atômica. Nas estruturas metálicas, a separação entre as subbandas 1D na região confinada é da ordem de 1 eV, enquanto nos semicondutores é de 1 meV. A energia térmica à temperatura ambiente é $kT_{ambiente} \sim 25$ meV, ou seja, nos metais as bandas de energia mais alta terão baixa probabilidade de estar populadas enquanto nos semicondutores teríamos a ocupação de um grande número de bandas que descaracterizaria os fenômenos quânticos. Portanto, enquanto experimentos envolvendo semicondutores devem ser realizados em temperaturas criogênicas ($kT \sim 0.1$ meV) os contatos pontuais metálicos irão apresentar efeitos quânticos mesmo à temperatura ambiente.

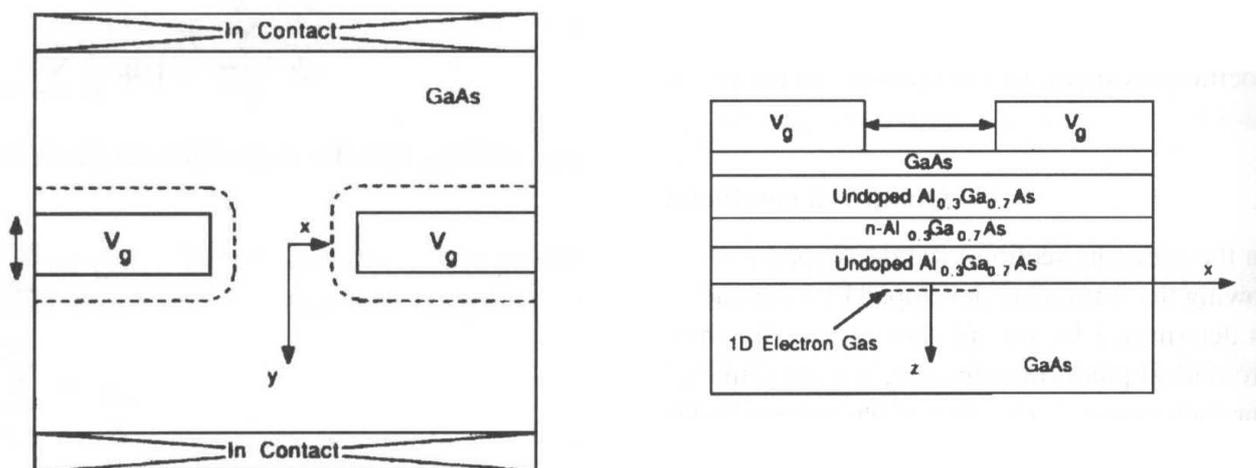


Figura 1.2: Esquematização de uma heteroestrutura de GaAs/AlGaAs explicitando o gás de elétrons bidimensional e a região de depleção. *In* D. K. Ferry, *Transport in Nanostructures*, Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronics Engineering, Camb. Univ. Press (1997).

As primeiras observações de quantização da condutância foram feitas concomitantemente, em 1988, por van Wees *et al.* [1] e logo após por Wharam *et al.* [2]. A fim de realizar os experimentos, foi utilizado um gás de elétrons bidimensional de alta mobilidade (2DEG) em heteroestruturas de GaAs/AlGaAs crescidas epitaxialmente. Apresentamos na figura 1.2 uma esquematização com vista superior e um corte transversal das amostras utilizadas neste tipo de experimento. A direção de crescimento epitaxial neste caso é a direção z . O gás de elétrons é

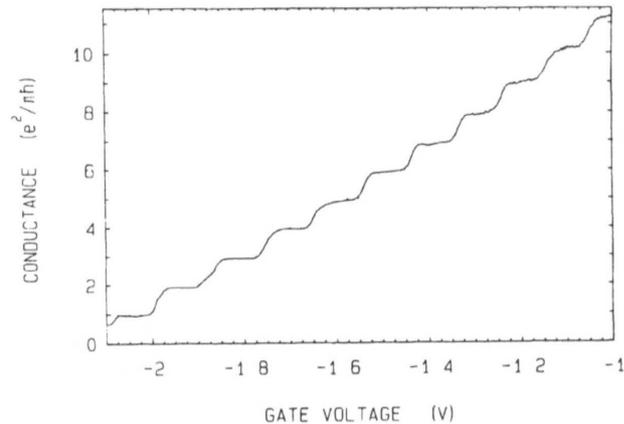


Figura 1.3: Medida de condutância em função do potencial aplicado nos eletrodos evidenciando o caráter discreto da grandeza. *in van Wees et al.*, Physical Review Letters, **60**, 848 (1988)

gerado por uma dopagem modulada tipo p de Si que em seguida é depletado por dois eletrodos metálicos (V_g) gerando, em uma determinada região, uma constrição que dá origem, por sua vez, a um gás de elétrons quase-unidimensional que se situa entre dois banhos de elétrons.

A variação no potencial dos eletrodos equivale a alterar o confinamento do gás unidimensional. Utilizando um modelo de elétron livre que se propaga de uma das regiões contendo o banho para outra passando pela região confinada é possível, de maneira bastante intuitiva, entender o fenômeno em termos da abertura de subbandas unidimensionais (1D), ou seja, na direção de propagação dos elétrons considera-se que temos elétrons livres se propagando com vetor de onda k enquanto nas direções x (figura 1.2) e z (direção de crescimento da amostra) temos estados quantizados discretos. Este resultado gera subbandas 1D que podem ter energia menor ou maior do que a energia de propagação dos elétrons (determinado pela diferença de potencial aplicado entre os dois banhos). Os resultados mostram que os saltos abruptos na condutância ocorrem quando a energia dos elétrons é igual à energia do fundo de uma determinada banda, conforme indicado na figura 1.4. Na verdade, nos experimentos, como já foi dito antes, altera-se o confinamento dos elétrons em vez da energia. O resultado é essencialmente o mesmo embora, neste caso, as subbandas sofram um decréscimo enquanto a energia de Fermi permanece constante.

Este efeito já foi bastante explorado e suas causas são bem estabelecidas [3]. Contudo estas amostras são crescidas epitaxialmente e existe a grande possibilidade que parte do Alumínio se difunda através da heteroestrutura criando defeitos repulsivos. Estes defeitos devem influenciar os resultados de transporte. Na verdade existem evidências de simulações teóricas de que a posição do defeito nestas estruturas gera diferentes alterações no padrão de condutância [4].

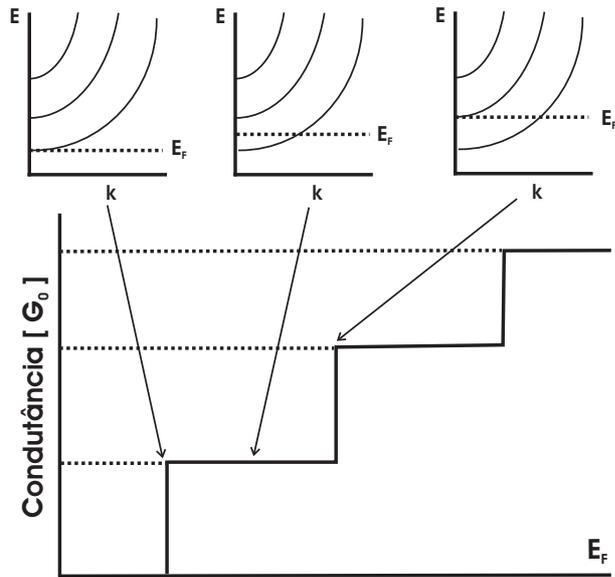


Figura 1.4: Esquemática da relação entre quantização da condutância e variação da energia dos elétrons

Um trabalho recente também mostra que um defeito repulsivo, simulado por uma ponta de um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope* (AFM)), causa alterações no padrão de condutância e pode funcionar como um sonda para a densidade eletrônica na estrutura [5].

O objetivo desta dissertação é compreender do ponto de vista teórico, os efeitos de transporte nas condições em que o comprimento de onda de Fermi é equiparável ao diâmetro do sistema tanto em sistemas metálicos quanto semicondutores.

No capítulo 2 desta dissertação procuramos entender o fenômeno de transporte em heteroestruturas de semicondutores utilizando um modelo dentro das aproximações de função envelope e massa efetiva e estudar os efeitos que um defeito repulsivo induzido pode acarretar em guias de onda. As estruturas que foram consideradas correspondem a um Contato de Ponta Quântico (*Quantum Point Contact* (QPC)) e uma estrutura em **T** chamada de Ponto Quântico Aberto (*Open Quantum Dot* (OQD)) [6] e cujo crescimento e caracterização está descrito em [7, 8]. Utilizando o método proposto procuramos caracterizar os efeitos que foram experimentalmente observados por Topinka *et al.* [5] para o defeito posicionado fora do fio e efeitos que poderiam ser gerados ao posicionar o defeito dentro do fio. Os resultados foram apresentados no X Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (Apêndice 1).

Em 1995 surgiram evidências de quantização da condutância também em metais [9, 10, 11]. Estes experimentos foram realizados utilizando uma ponta de microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* (STM)) que "molha" a superfície de um metal e em seguida é retraída. Como o ouro - material utilizado nestes experimentos - é bastante dúctil, a retração

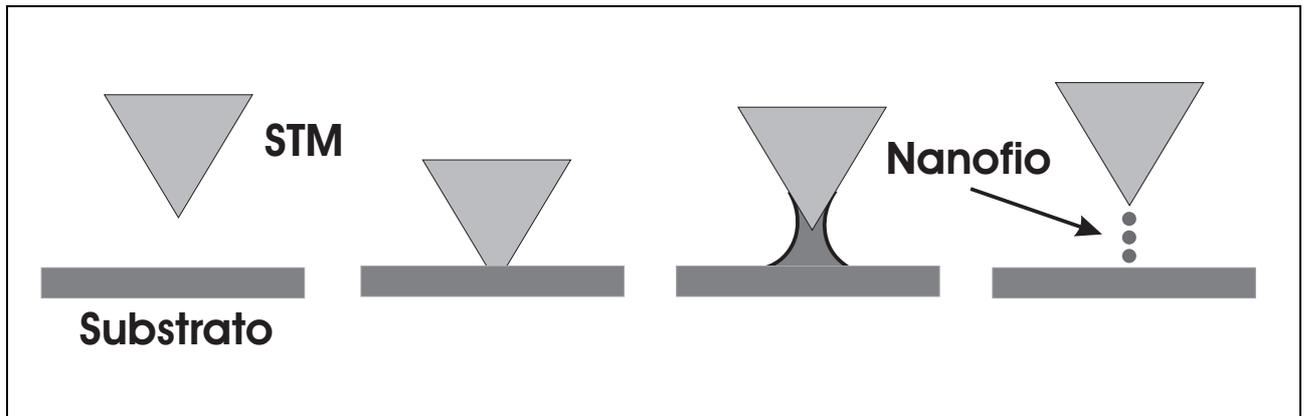


Figura 1.5: Esquemática da geração de um nanofio utilizando uma ponta de microscópio de tunelamento (STM). A ponta do STM "molha" a superfície de um metal e em seguida é puxado para gerar o NW.

da ponta do STM faz com que seja gerada uma região suspensa na qual se forma o nanofio. A figura 1.5 mostra um esboço do experimento utilizando a ponta de STM para gerar o nanofio. Simultaneamente, a corrente de tunelamento no microscópio é medida a fim de obtermos a condutância.

Este resultado já era esperado pois a quantização da condutância surge do confinamento eletrônico. Contudo estes sistemas, que se destacam por dimensões de ordens de grandeza inferiores a seus correspondentes semicondutores, apresentam propriedades bastante distintas. Primeiramente, como já salientamos, as dimensões destes sistemas é da ordem de Ångstroms pois esta é a ordem de grandeza do comprimento de onda de Fermi. Conforme já foi discutido acima, a quantização da condutância ocorre em sistemas contendo, na região de constrição, alguns poucos átomos. Tanto é que Ohnishi *et al.* [12] observaram pela primeira vez a existência de cadeias monoatômicas (*atom chains* (ATC)), ou seja, nanofios formados por um único átomo de espessura (3 ou 4 átomos de comprimento) na região de maior constrição. Utilizando uma combinação de um microscópio de tunelamento que permite medir a condutância e um microscópio eletrônico de transmissão, que possibilita a observação das posições atômicas, os autores também foram capazes de associar esta cadeia à condutância de $1G_0$.

Outras características peculiares destes sistemas são a aparente formação de fios helicoidais [13] e sua respectiva previsão teórica [14], e distâncias interatômicas anômalas na ATC [15, 16].

Neste trabalho não nos preocupamos em estudar estes fenômenos, pois qualquer teoria que se proponha a tal, deve ser capaz de determinar as estruturas favoráveis, por métodos dinâmicos (Dinâmica Molecular) ou minimização da energia (*ab initio*). O nosso interesse recaiu sobre outra característica: a importância do arranjo cristalino nas propriedades de transporte.

A origem dos plateaus e dos saltos abruptos na condutância de sistemas metálicos é, no entanto, um assunto muito debatido. Há controvérsia se este fenômeno se dá devido a canais eletrônicos [11, 17] ou a rearranjos estruturais [18]. Rubio *et al.* utilizaram uma ponta de um microscópio de força atômica (AFM) sobre um filme de ouro para mostrar que os saltos nos plateaus de condutância estão relacionados a relaxações mecânicas do sistema [19] (medidas através da variação da força sobre a ponta do AFM).

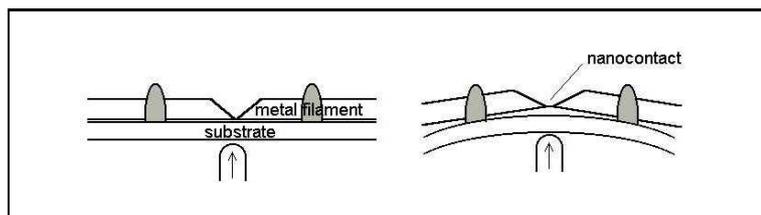


Figura 1.6: Esquemática do processo de formação e ruptura de um nanofio em um MCBJ. O processo pode ser realizado repetidas vezes sendo equivalente à formação do NW em um STM.

Outra montagem experimental utilizada para medidas de condutância é um aparato baseado na quebra controlada de uma junção mecânica (*mechanically controlled break junction* (MCBJ)) [20] conforme exibido na figura 1.6. O princípio deste experimento é muito parecido com os experimentos conduzidos em STM: duas superfícies são colocadas em contato e em seguida retraídas. Em ambos os casos não existe controle sobre os nanofios gerados e cada aquisição de uma curva de condutância (processo de contato e retração) gera um nanofio diferente e conseqüentemente uma curva diferente. As figuras 1.7a e 1.7b representam curvas de condutância indicando o processo de geração de fios diferentes conforme seguimos a elongação do sistema. A prova final de que existe quantização da condutância nestes sistemas deve ser obtida de processos estatísticos. Cada uma das curvas de condutância é transformada em um histograma de ocorrências (fig. 1.7c e 1.7d) e estes histogramas são então somados para gerar um histograma global (figura 1.8). Neste histograma global observa-se a presença de picos próximos a múltiplos inteiros do quantum G_0 .

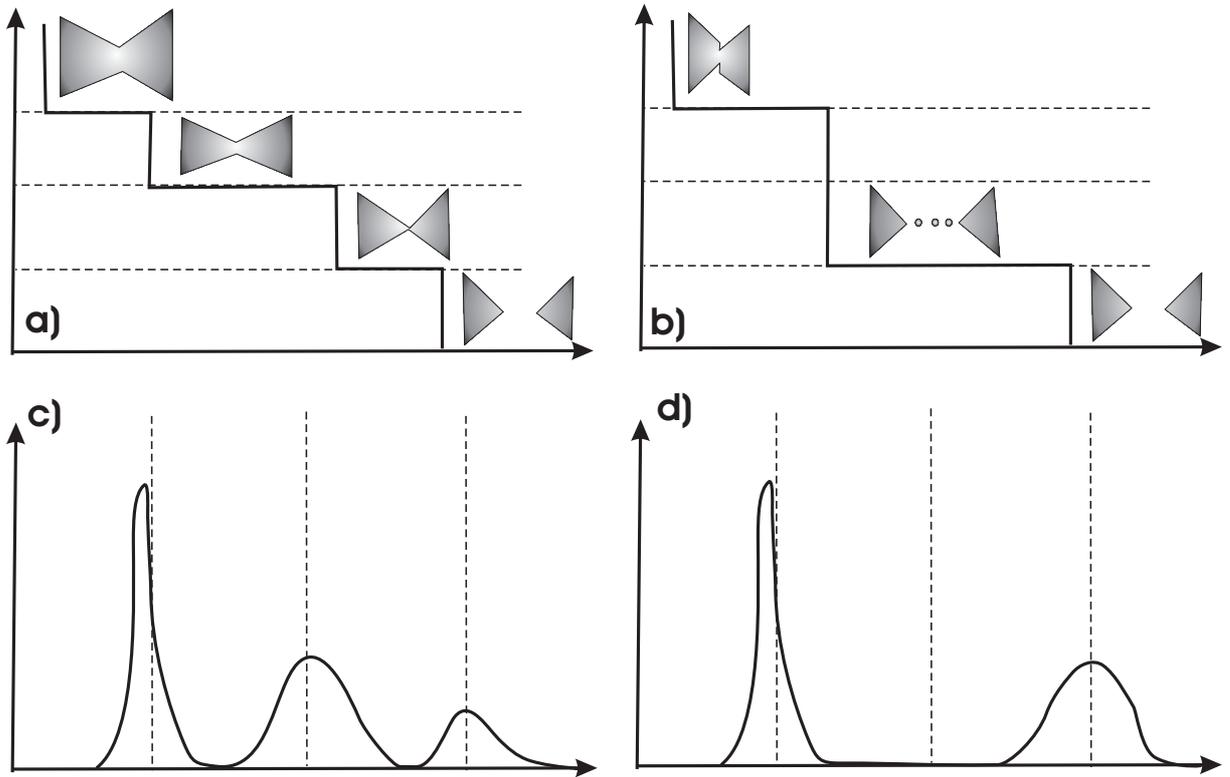


Figura 1.7: a-b) Esquemática de curvas de condutância obtidas durante o processo de alongação de uma nanoconstrução em função de um parâmetro que indica a variação do diâmetro da construção. c-d) histogramas associados a a) e b) respectivamente.

A questão que levantamos a partir de então é como distinguir as propriedades estruturais de cada nanofio gerado nestes sistemas, visto que tais propriedades foram perdidas no momento em que uma média estatística foi tomada sobre todas as curvas.

Recentemente, Rodrigues *et al.* [21] utilizaram a técnica desenvolvida por Kondo e Takayanagi [22] para estudar com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução a evolução e quebra de nanofios de ouro. Os autores observaram que os NW são cristalinos e se formam em três direções cristalográficas preferenciais ($[100]$, $[110]$, $[111]$). Os resultados de microscopia foram relacionados de maneira indireta, mas com muita precisão, a medidas de condutância em um experimento de MCBJ. A correlação entre as medidas de estrutura e transporte mostra que os padrões das curvas de condutância estão relacionados à evolução dos NW em cada uma das orientações observadas. A utilização de uma montagem experimental como àquela apresentada por Ohnishi *et al.* exige compromissos na qualidade dos resultados para que os dois microscópios possam ser conectados. É por isso que a realização das medidas em duas montagens experimentais diferentes pode permitir sua otimização.

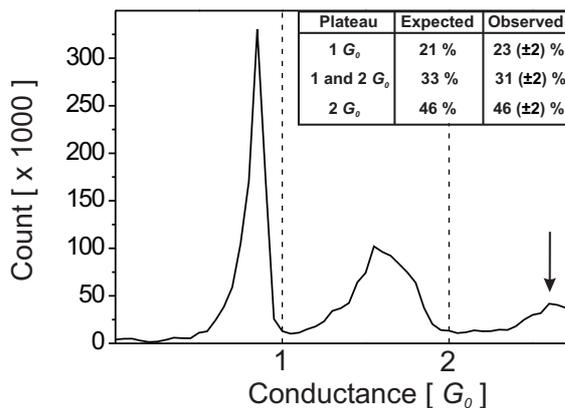


Figura 1.8: Histograma Global construído a partir de 500 curvas de condutância para nanofios de ouro. O máximo valor de condutância medido foi $2.8G_0$.

Nos semicondutores, o fato de estarmos lidando com estruturas de dimensões superiores a centenas de Ångstroms permite que tratemos o problema utilizando um modelo de massa efetiva (Capítulo 2), pois do ponto de vista do número de átomos temos um sistema praticamente contínuo. Quando tratamos nanofios metálicos, o problema envolve, na região confinada, algumas centenas de átomos. Neste caso, os orbitais atômicos tem um papel mais destacado. No caso de um modelo de jellium a quantização da condutância dependerá apenas da dimensionalidade do sistema, mais especificamente, da seção transversal da região de maior confinamento. As propriedades da orientação cristalográfica não podem ser levados em conta e os padrões de condutância são obtidos mediante a utilização de métodos *ab initio* de um potencial efetivo que descreve o fio[11].

O segundo capítulo desta dissertação é um estudo sistemático, do ponto de vista teórico, das propriedades de transporte de nanoestruturas metálicas levando em conta diferentes arranjos atômicos tanto em nanofios de ouro quanto de prata. Este trabalho contou com forte interação com o Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS). Para mostrar a relação entre o arranjo cristalino e o padrão das curvas de condutância, um modelo de jellium tal qual foi utilizado no capítulo 2 não é mais o indicado. Já foi dito antes que o arranjo atômico é fundamental para a caracterização do transporte nestes sistemas e um modelo de jellium levaria em conta apenas a dimensionalidade do sistema. Por outro lado, cálculos *ab initio* ou dinâmica molecular [23] são extremamente custosos do ponto de vista computacional e o número de átomos por estrutura e o número destas a serem calculadas torna o cálculo quase proibitivo.

A fim de podermos relacionar de maneira consistente os resultados estruturais e de condutância precisamos de uma teoria capaz de tratar o problema de um ponto de vista atomístico

e que seja viável computacionalmente. A nossa opção recaiu sobre um método semi-empírico, neste caso a teoria estendida de Hückel [24], que permite considerar a estrutura atômica do sistema a um custo computacional menor. O método é utilizado para obtermos os orbitais moleculares (MO) tanto do nanofio em si quanto da região que tomamos como sendo o contato. Os elétrons são descritos por estados de Bloch que entram no sistema por *leads* semi-infinitos e que são ou retro-espalhados, ou transmitidos. A condutância é então calculada utilizando a fórmula de Landauer [25]. As estruturas utilizadas foram obtidas a partir de modelos baseados em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e de argumentos de enfacetamento de um cristal macroscópico para exposição de planos de mínima energia.

Utilizando este método, podemos não só relacionar de maneira consistente resultados de HRTEM com resultados independentes de transporte, correlacionando padrões de condutância com o respectivo arranjo cristalino, como também decidir entre estruturas possíveis baseado nestes resultados.

Finalmente, apresentaremos no Capítulo 4, as conclusões e perspectivas possíveis de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Estruturas Semicondutoras

2.1 Introdução

As primeiras evidências experimentais de quantização da condutância através de sistemas quânticos uni-dimensionais (1D) foram feitas por van Wees *et al.* [1] e Wharam *et al.* [2], ambas em 1988 [3]. Estes experimentos foram conduzidos em contatos de ponta quânticos (QPC) feitos a partir de heteroestruturas dopadas de semicondutores formando um gás de elétrons quase-bi-dimensional (2DEG). Este sistema está no Limite Quântico Eletrônico (*Electronic Quantum Limit*), isto é, apenas uma subbanda bidimensional encontra-se ocupada, e de agora em diante nós o assumimos como um 2DEG puro, ou seja, nós ignoramos o espalhamento com níveis mais altos da heteroestrutura. O fluxo de elétrons no contato é restringido a 1D por um potencial negativo aplicado às placas deste contato.

A quantização da condutância é uma característica singular dos sistemas unidimensionais. Isto porque a corrente para cada canal ou banda na região confinada é dada por:

$$I = ne\delta v \quad (2.1)$$

No caso particular de um sistema unidimensional n , o número de portadores por unidade de comprimento é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$:

$$n \propto N(E_F), \quad e \quad (2.2)$$

$$v \propto \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.3)$$

$$N(E_F) \propto \frac{1}{|\partial E/\partial k|} \implies v \propto \frac{1}{N(E_F)} \quad (2.4)$$

enquanto o ganho de velocidade δv por uma diferença de potencial aplicada entre os leads do 2DEG é inversamente proporcional a $N(E_F)$. O resultado disto é a compensação destas duas grandezas e a corrente (ou condutância) depende apenas do fato da energia ser grande

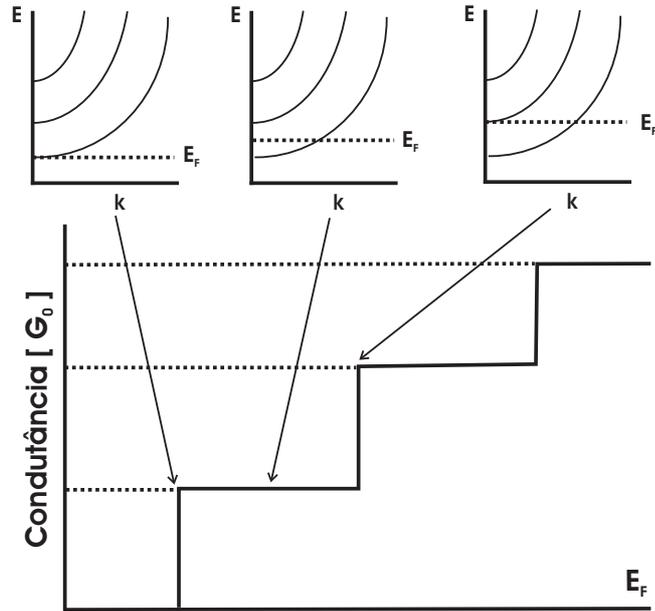


Figura 2.1: Diagrama da variação da Energia de Fermi em uma heteroestrutura com confinamento 1D; conforme a energia se eleva novas bandas podem ser populadas produzindo incrementos discretos na condutância.

o suficiente para que determinado canal esteja "aberto" ou não, ou seja, a condutância é igual ao número de subbandas unidimensionais que podem ser ocupadas (energia do fundo da banda menor do que E_F) por um elétron de energia E_F . A Figura 2.1 mostra a variação do número de bandas conforme variamos a energia de Fermi da heteroestrutura. A partir do momento que os elétrons podem populá-las, a quantização sofre um salto abrupto devido a abertura de um novo canal.

Conforme já foi frisado na Introdução, alguns dos átomos de Alumínio se difundem pela interface da junção funcionando como centros de espalhamento para os elétrons. Os defeitos podem também ser induzidos eletrostaticamente.

Nosso objetivo foi estudar teoricamente os efeitos que a existência destes centros espalhadores pode ter nos plateaus de condutância em dois guias de onda com formato diferente. O primeiro sendo um contato pontual quântico (*Quantum Point Contact* (QPC)) (uma única constrição) e o segundo, uma caixa quântica aberta (*Open Quantum Dot* (OQD)) (duas constrições estreitas e uma constrição larga) como na figura 2.2.

2.2 Modelamento Teórico

A fim de simular as duas estruturas que foram consideradas utilizamos os perfis de potencial esquematizados nas Fig. 2.2a e b. A figura 2.2a simula a estrutura observada na figura 1.2, ou seja, um contato pontual. O perfil de potencial equivale a um potencial constante V_2 nas regiões do gás bidimensional (regiões 1 e 3) e dentro da região confinada (região 2). O potencial dos eletrodos é modelado por um poço de potencial constante $V_1 > V_2$ que confina os elétrons na região 1D. O gás bidimensional na direção x apresenta um contínuo de estados. Podemos aproximar este contínuo por uma base discreta. Para tal, introduzimos um potencial de confinamento $V \rightarrow \infty$ cuja dimensão de confinamento é muito maior do que as dimensões da estrutura. Neste caso em particular, escolhemos o confinamento do 2DEG como sendo $L_0 = 2000 \text{ \AA}$, já que $L_x = Lw_x = 500 \text{ \AA}$.

Na figura 2.2b observamos a existência de uma região com menor confinamento. Podemos separar esta estrutura em três regiões confinadas (2,3 e 4) além do gás bidimensional (regiões 1 e 5). O potencial efetivo de confinamento em ambos os casos é $V_0 = V_1 - V_2$, mas podemos, por conveniência tomar $V_2=0$.

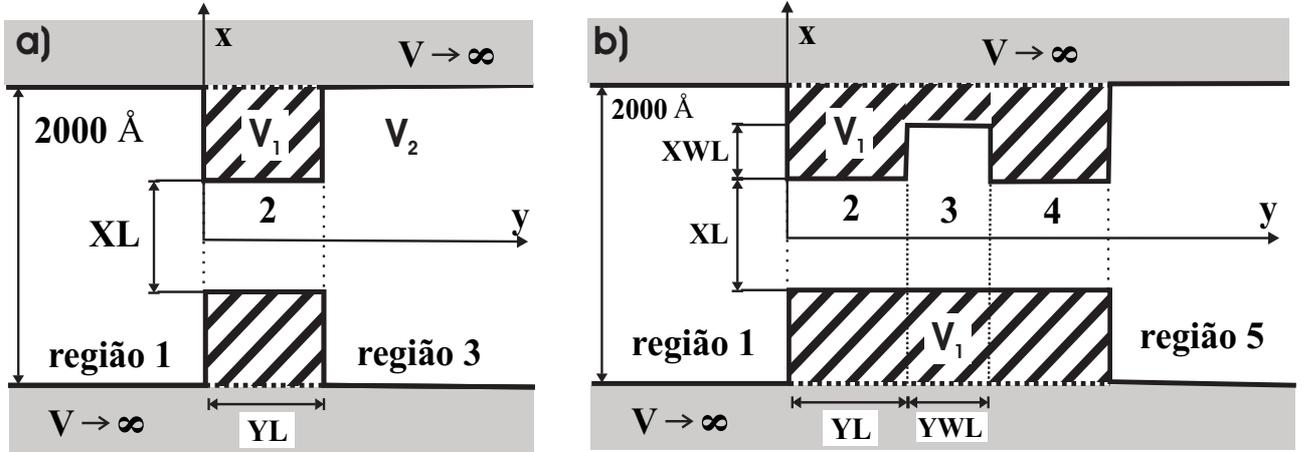


Figura 2.2: Ilustração das duas estruturas estudadas e seu respectivo potencial de confinamento a) QPC b) OQD.

Para o caso do 2DEG (regiões 1 e 3), o Hamiltoniano na direção x , isto é, na direção transversal é dado por:

$$H_{2D} = \frac{\hat{P}^2}{2m^*} + \hat{V} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_\infty Y \left[|x| - \frac{L_0}{2} \right] \quad (2.5)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron no semiconductor e $Y[x]$ é a função degrau.

As soluções deste Hamiltoniano são:

$$\langle x | n_x \rangle_{par} = \sqrt{\frac{2}{L_0}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_0}\right) \quad (2.6)$$

$$\langle x | n_x \rangle_{impar} = \sqrt{\frac{2}{L_0}} \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L_0}\right) \quad (2.7)$$

As soluções dentro das regiões mais estreitas foram encontradas mediante a projeção da base do banho de elétrons ($|n_x \rangle$) no Hamiltoniano do sistema. Portanto escrevemos as funções de onda:

$$|\psi_m^{\{I\}} \rangle = \sum_n^N a_{mn} |n_x \rangle |1_z \rangle \quad (2.8)$$

os a_{mn} 's são determinados ao projetarmos sobre os Hamiltonianos na direção transversal de cada uma das regiões. O estado $|1_z \rangle$ indica que estaremos considerando apenas o estado fundamental da heteroestrutura (direção de crescimento $\rightarrow z$). Como já foi dito anteriormente o sistema é um 2DEG e portanto não há contribuição desta parte da função de onda ao transporte e podemos, daqui por diante, ignorá-la.

Para a constrição estreita nas Fig. 2.2a. e 2.2b. teremos o Hamiltoniano:

$$H_{estreita} = H_{2D} + V_0 Y \left[|x| - \frac{L_x}{2} \right] \quad (2.9)$$

onde o primeiro termo corresponde aos termos de energia cinética e do potencial envelope ($V \rightarrow \infty$) e o segundo termo corresponde ao potencial de confinamento propriamente dito

Para a constrição larga na figura 2.2b teremos um Hamiltoniano equivalente ao anterior.

$$H_{larga} = H_{2D} + V_0 Y \left[x + \frac{L_x}{2} \right] + V_0 Y \left[x - \left(\frac{L_x}{2} + Lw_x \right) \right] \quad (2.10)$$

onde o segundo e terceiro termo equivalem ao potencial de confinamento inferior e superior na figura 2.2b, respectivamente.

O defeito é simulado por uma barreira de potencial positiva quadrada de altura V_{def} e dimensão L_D posicionada em diferentes regiões do guia de onda. A figura 2.3 mostra a seção reta do perfil de potencial gerado pelo defeito posicionado na estrutura. A constante X_0 pode ser igual a L_x , Lw_x ($V_g = V_0$) ou L_0 ($V_g \rightarrow \infty$) dependendo do segmento da estrutura em que o defeito foi posicionado.

A contribuição ao Hamiltoniano da região em questão devido ao defeito é:

$$H_{def} = V_{def} \left(Y \left[x - \left(x_D - \frac{L_D}{2} \right) \right] - Y \left[x - \left(x_D + \frac{L_D}{2} \right) \right] \right) \quad (2.11)$$

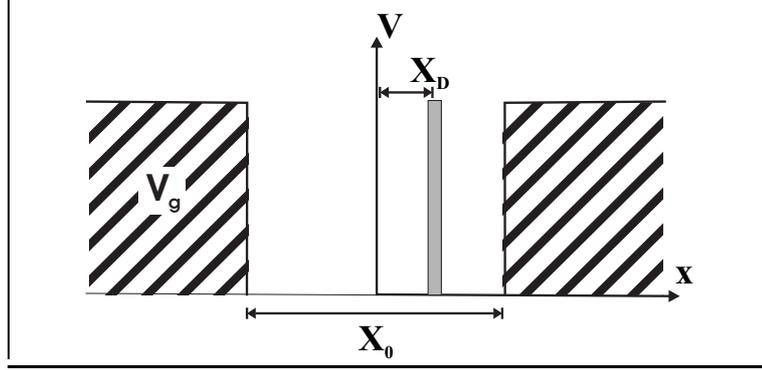


Figura 2.3: Seção transversal do perfil de potencial de uma das regiões contendo o defeito na posição x_D .

Desta maneira a região contendo o defeito deve ser considerada separadamente de maneira que o Hamiltoniano total se torna:

$$H_{Total} = \left\{ \begin{array}{l} H_{estreita} \\ H_{larga} \end{array} \right\} + H_{def} \quad (2.12)$$

Na direção longitudinal, ou seja, de propagação, os elétrons se comportam como elétrons livres (com massa renormalizada m^*) com energia E , que deve ser conservada ao longo da estrutura. Portanto, o vetor de onda para cada região é dado por:

$$k_{yi}^{\{I\}} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - \epsilon_i^I)} \quad (2.13)$$

onde ϵ_i^I é a energia do i -ésimo nível dentro do poço para a I -ésima região, obtidos mediante a minimização de $|\langle n_x | H_I | \psi_j^{\{I\}} \rangle - \epsilon_n a_{nn}^{\{I\}}| = 0$.

Podemos notar que existem bandas cuja energia ϵ_i deve ser maior do que a energia dos elétrons, levando a vetores de onda imaginários na equação 2.13. Estas funções de onda contribuem para formar a parte evanescente da solução total. Sendo este o nosso caso, devemos levar em conta estes termos na função de onda total para garantir a completeza da base no espaço de Hilbert sendo considerado.

Então, a função de onda total pode ser escrita, para cada região:

$$|\Psi \rangle_{n'}^1 = e^{ik_{n'}^1 y} |n'_x \rangle + \sum_n^N r_{n'n} e^{-ik_n^1 y} |n_x \rangle \quad (2.14)$$

$$|\Psi \rangle_{n'}^{\{I\}} = \sum_j^N \left(\alpha_{n'j} e^{ik_j^{\{I\}} y} + \beta_{n'j} e^{-ik_j^{\{I\}} y} \right) |\psi_j^{\{I\}} \rangle \quad (2.15)$$

$$|\Psi \rangle_{n'}^3 = \sum_n^N t_{n'n} e^{ik_n^3 y} |n_x \rangle \quad (2.16)$$

Esta função de onda equivale a elétrons injetados da esquerda para a direita com energia E e vetor de onda $k_n^1 y$. Na equação 2.14 temos o primeiro termo correspondente a estes elétrons. O segundo termo desta equação corresponde a elétrons retro-espalhados sobre todas as bandas do gás bidimensional. A equação 2.15 corresponde a funções de onda de elétrons se propagando tanto para a esquerda quanto para a direita dentro de cada uma das regiões confinadas e sendo espalhados nas interfaces. O termo final (equação 2.16) representa a parte da função de onda transmitida através das barreiras (coeficientes de transmissão t_n' para um dado estado de entrada).

Impondo a condição de continuidade tanto da função de onda quanto do fluxo em cada interface, nós obtemos um sistema de equações lineares não homogêneas que pode ser resolvida para os r 's (coeficientes de reflexão) e t 's (coeficientes de transmissão). A condutância pode ser calculada pela fórmula de Landauer [25] somando sobre todos os estados de entrada com energia inferior à energia dos elétrons E :

$$G(E) = \sum_{n'} \sum_i \left| \frac{k_i^3}{k_{n'}^1} \right| |t_i|^2. \quad (2.17)$$

Na equação 2.17, apenas os coeficientes de transmissão das funções propagativas devem ser levados em conta. Apesar de termos considerado, inicialmente, todos os estados na solução do problema, impomos a condição de que a aquisição da condutância no sistema experimental é feita infinitamente longe da constrição. Desta maneira, todos os termos de transmissão cuja contribuição à função de onda total é evanescente, não causarão alteração no padrão de condutância.

Este procedimento é conhecido como casamento de modos e tem sido amplamente utilizado para este tipo de problema [26, 27]

2.3 Resultados e Discussão

Em nossos cálculos foram considerados defeitos quadrados de $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ e 600 meV de altura (o mesmo potencial estimado para a região de depleção que define a estrutura). Este valor é mais alto do que um defeito estrutural, para o qual, $V_{def} \sim 300 \text{ meV}$, porém simula uma região de depleção induzida por um contato eletrostático. A massa efetiva foi considerada como sendo $0.067 m_0$ do GaAs. Para o caso de uma única constrição as dimensões do contato foram escolhidas como sendo 500 \AA (L_x) de largura e 700 \AA de comprimento. Para o caso de duas constrições estreitas o fio possui a mesma largura que no caso anterior e cada constrição tem 500 \AA de comprimento.

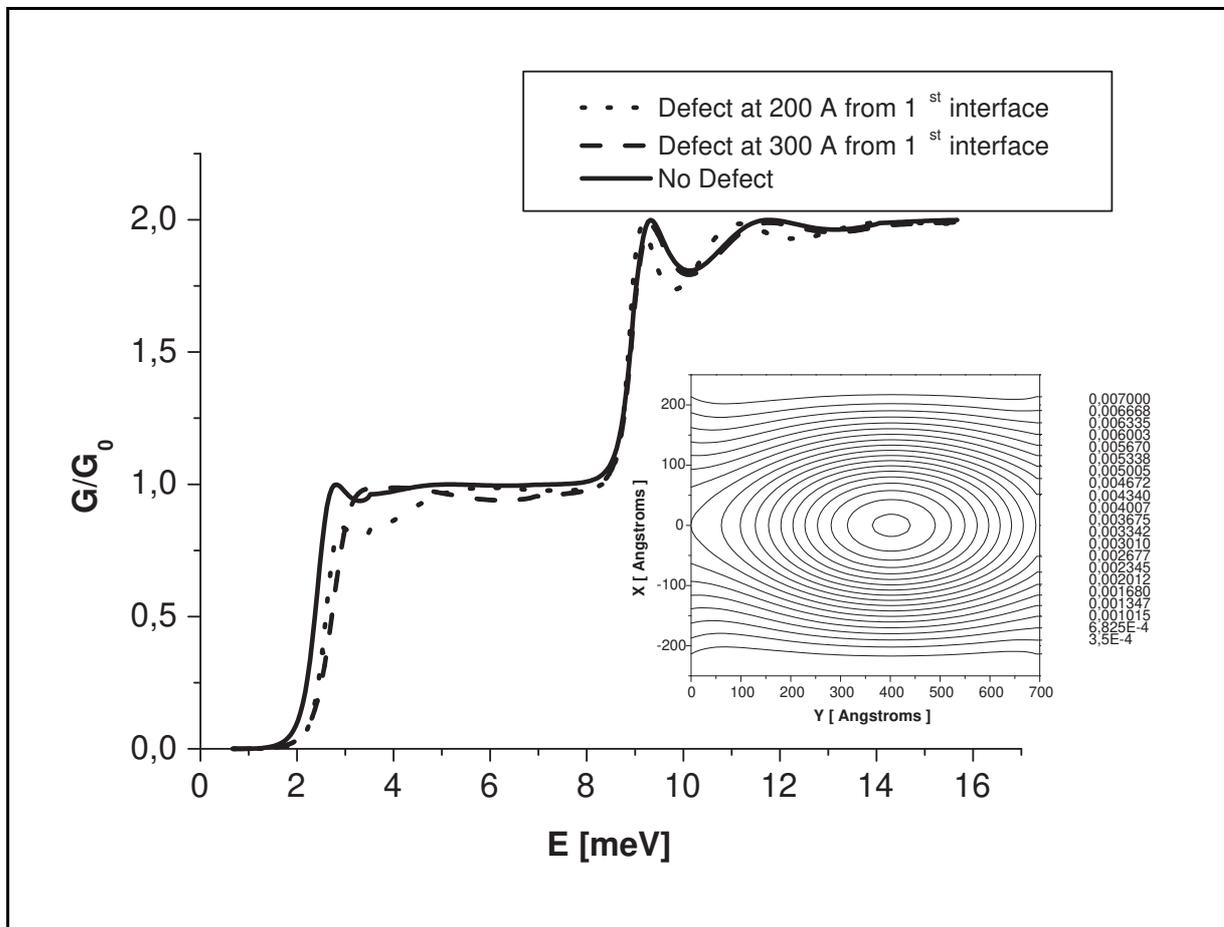


Figura 2.4: a) Condutância como função da energia inicial dos elétrons com o defeito posicionado em $x=0 \text{ \AA}$. b) Projeção no plano xy da densidade eletrônica dentro do contato de ponta para energia inicial de 3 meV (região 2 da figura 2.2).

As curvas de condutância observadas na Fig. 2.4 foram obtidas posicionando o defeito

dentro do fio em duas posições diferentes ao longo do eixo y para o caso do QPC. Podemos observar que o defeito muda o limiar do primeiro *plateau* em direção às energias mais altas. Podemos também ver que o segundo modo permanece inalterado.

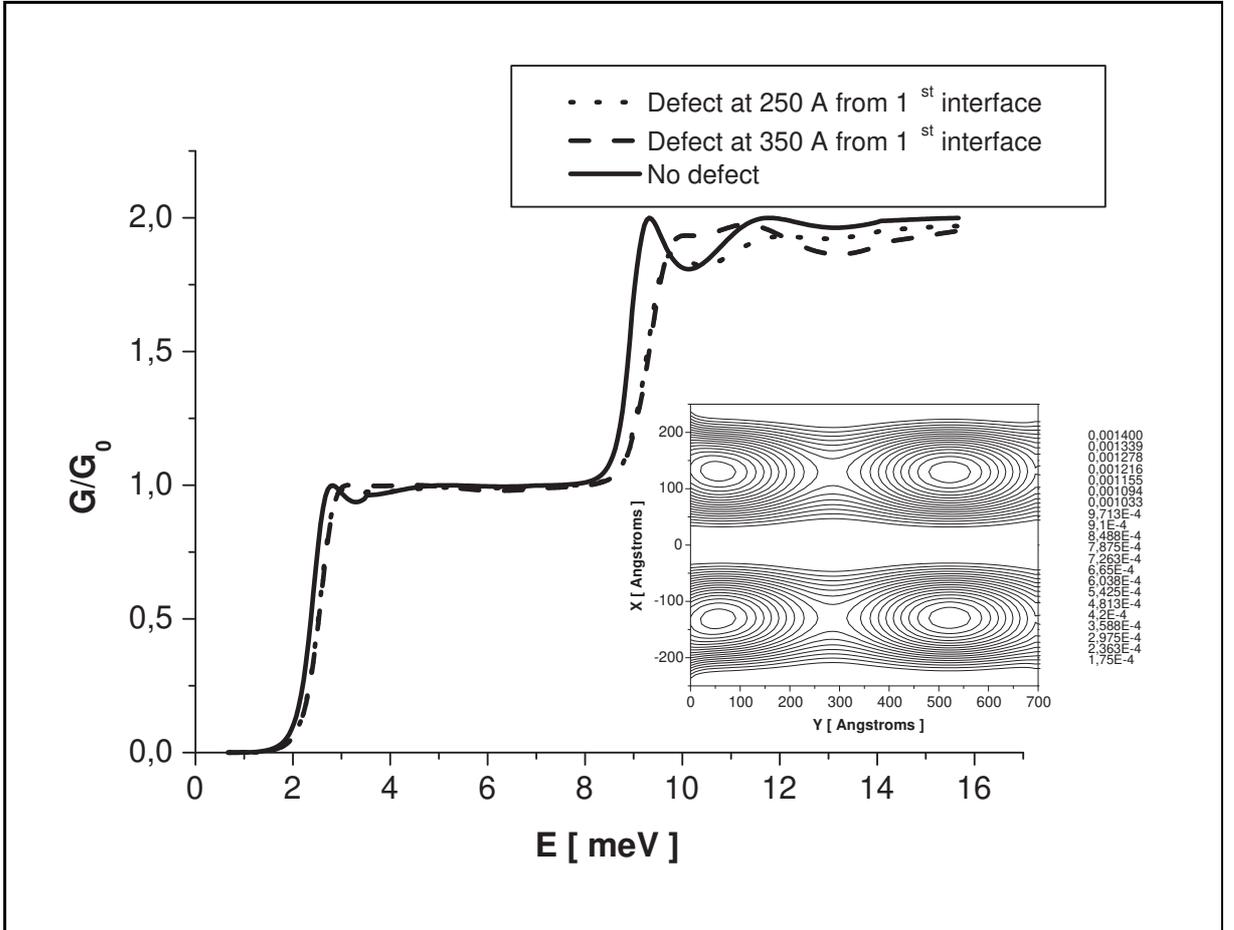


Figura 2.5: a) Condutância como função da energia inicial dos elétrons com o defeito posicionado em $x=130$ Å. b) Projeção no plano xy da densidade eletrônica dentro do contato de ponta para energia inicial de 11 meV (região 2 da figura 2.2.)

Na Fig. 2.5 o defeito é posicionado em $x = 130$ Å e varia sua posição na direção y . É evidente que o comportamento é oposto àquele observado na Fig. 2.4.

A interpretação deste fenômeno recai sobre as densidades eletrônicas mostradas nas curvas-de-nível da situação sem defeito das Fig. 2.4 e 2.5. A função de onda de baixa energia (primeiro modo) apresenta alta densidade de elétrons próxima ao eixo y , então o efeito do defeito nos elétrons será maior quando $x \sim 0$. Por outro lado, quando a energia é 11 meV, a função de onda apresenta um nó e a densidade de cargas está concentrada paralelamente ao eixo y . Neste caso os elétrons não são influenciados pelo defeito quando este é posicionado em $x = 0$.

O oposto ocorre para o segundo plateau, quando temos um efeito combinado dos dois primeiros autoestados da constrição. Neste caso, o defeito deslocado do centro do fio mostra uma influência mais forte no segundo *plateau* e, conseqüentemente, na distribuição espacial da função de onda do segundo autoestado.

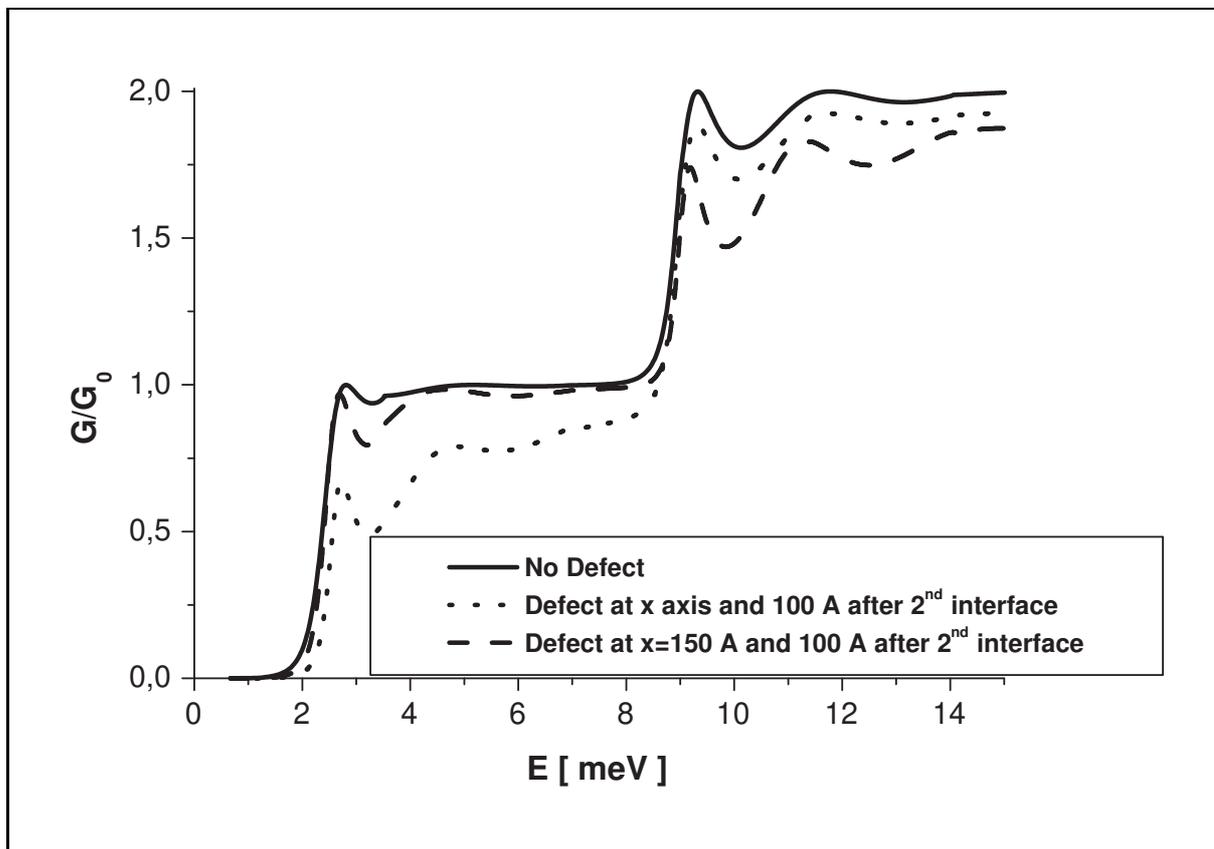


Figura 2.6: Condutância como função da energia inicial dos elétrons com o defeito posicionado fora do fio ($y = 800 \text{ \AA}$, região 3 figura 2.2)

Quando posicionamos o defeito fora do QPC, como visto na Fig. 2.6, não há mudança no limiar de energia. Contudo, os *plateaus* de condutância aparecem abaixo de G_0 devido ao espalhamento dos elétrons pelo defeito, impedindo que os últimos atinjam o contato de saída. A influência da posição do defeito tem a mesma interpretação baseada na densidade eletrônica daquela dada aos fenômenos descritos nas Fig. 2.4 e 2.5.

Na figura 2.7 mostramos a densidade eletrônica na região após a constrição ($y > 700 \text{ \AA}$) para o caso sem defeito quando a energia é equivalente ao primeiro modo de propagação. A Fig. 2.8 mostra o efeito do defeito posicionado sobre o eixo de propagação dos elétrons, 100 \AA a frente da interface que caracteriza o fim do QPC comparado ao caso sem defeito da Fig. 2.7. Observamos a depleção dos elétrons na região do defeito (caracterizada por uma baixa densidade eletrônica)

e a presença de oscilações na direção de propagação gerada pela interferência da função de onda espalhada pelo defeito e pela segunda interface.

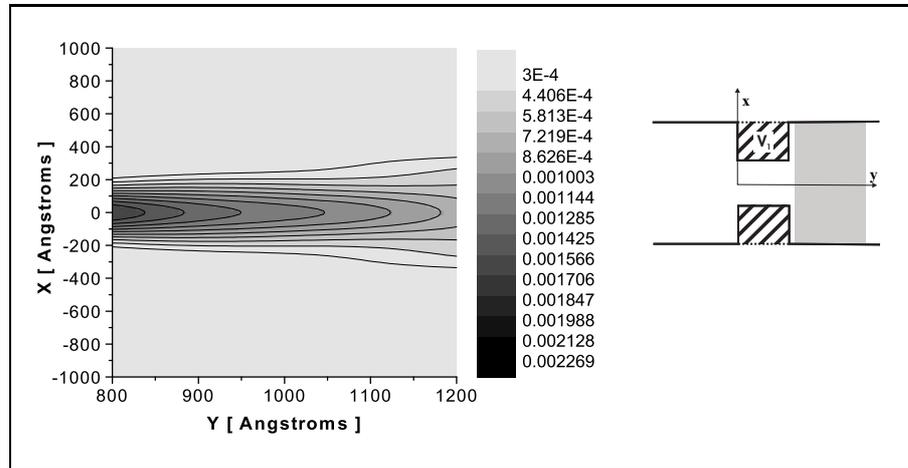


Figura 2.7: Densidade eletrônica em unidades de cm^{-2} na região fora do QPC (2DEG) sem o defeito. A energia dos elétrons foi fixada em 3 meV (primeiro modo). A região apresentada no gráfico corresponde à região em cinza do esquema

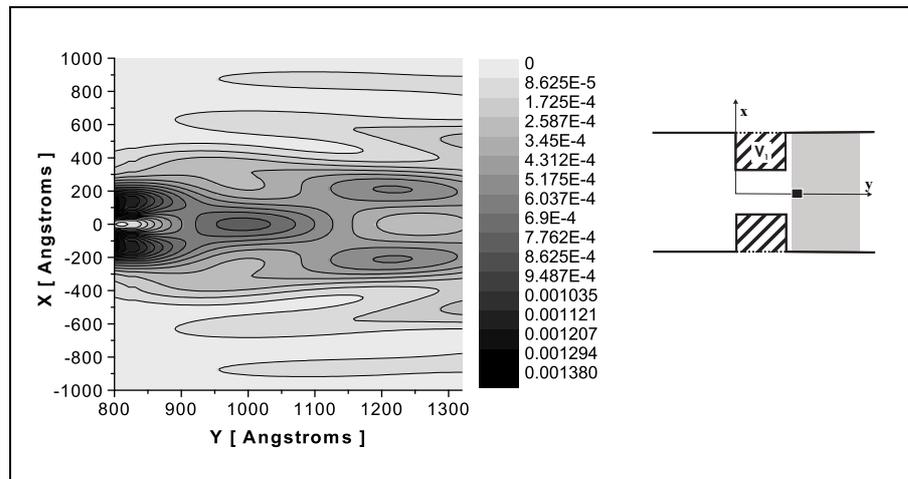


Figura 2.8: Densidade eletrônica em unidades de cm^{-2} na região fora do QPC (2DEG) com o defeito posicionado sobre o eixo y à 100 Å da segunda interface. $E = 3$ meV. A posição do defeito fora do QPC é apresentada na forma de um quadrado preto no esquema.

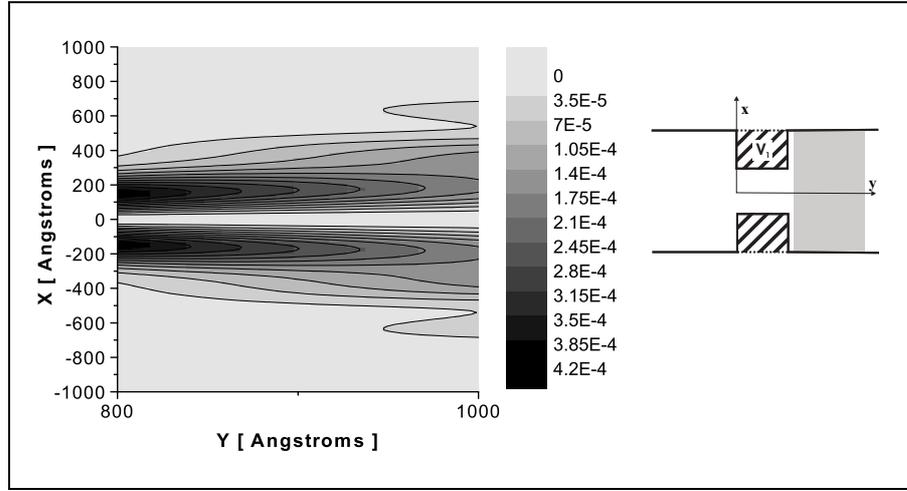


Figura 2.9: Densidade eletrônica em unidades de cm^{-2} na região fora do QPC (2DEG) sem o defeito. A energia dos elétrons foi fixada em 11 meV (segundo modo).

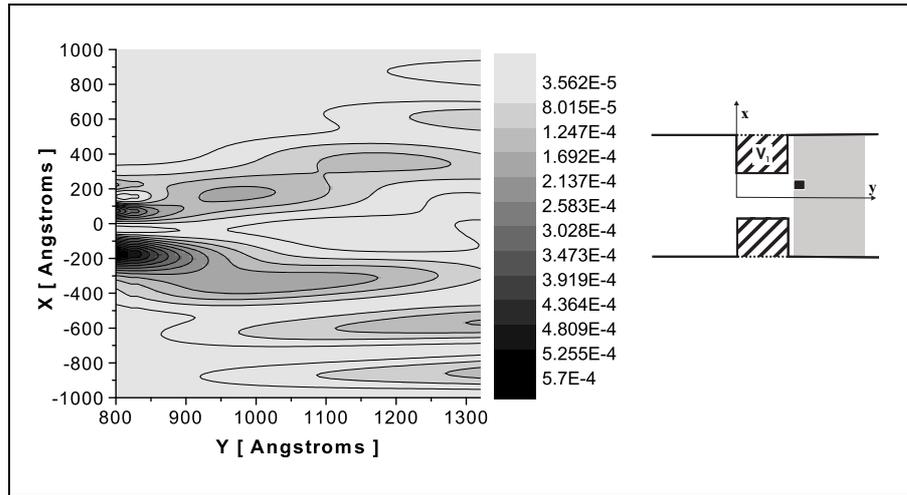


Figura 2.10: Densidade eletrônica em unidades de cm^{-2} na região fora do QPC (2DEG) com o defeito posicionado em $x=250 \text{ \AA}$ e 100 \AA à frente da segunda interface. $E = 11 \text{ meV}$.

No caso do segundo modo, isto é, quando a energia dos elétrons é tal que $G = 2 G_0$, observamos a presença de um nó na função de onda. A figura 2.9 mostra $|\Psi(x, y)|^2$ para o caso em que $E = 11 \text{ meV}$ sem defeito e a figura 2.10 na presença do defeito à 250 \AA acima do eixo. A presença do defeito sobre o eixo de propagação não interfere no segundo modo como pode ser visto da Fig. 2.6. No entanto, quando posicionamos o defeito aproximadamente 250 \AA acima do eixo observamos na figura 2.10, como no caso anterior, uma região de depleção que mostra que parte da função de onda é impedida de alcançar os contatos e portanto a condutância será menor do que o quantum G_0 .

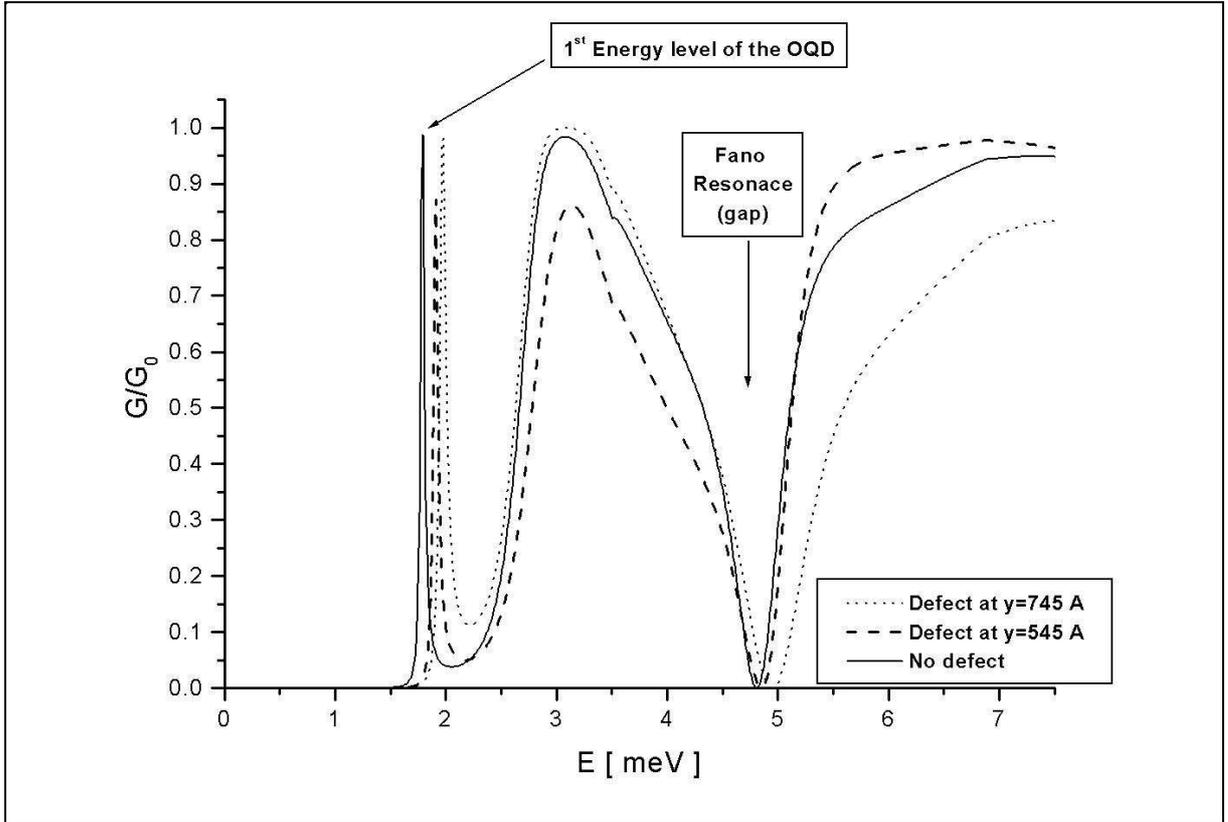


Figura 2.11: Condutância como função da energia inicial dos elétrons com o defeito posicionado em $x=0$ Å para o caso do Open Quantum Dot.

A figura 2.11 exibe os resultados dos cálculos da condutância para o caso do OQD sem defeito e com o defeito posicionado sobre o eixo x . Da análise das curvas para o OQD podemos destacar o estado ligado que denomina esta estrutura [6]. A assinatura deste estado é um pico na curva de condutância devido ao tunelamento ressonante dos elétrons através do estado de mais baixa energia da caixa quântica. O confinamento maior na direção x na constricção estreita (fora do ponto quântico) cria um potencial de confinamento em ambos os lados do ponto (constricção larga).

Podemos, também observar uma ressonância de tipo Fano devido à repulsão do segundo nível de energia do OQD e com a primeira subbanda do canal de condutância. Isto ocorre porque o segundo nível ligado do OQD está localizado sobre a primeira subbanda de condução. Então, temos a formação de um *gap* na condutância que mostra a interferência destrutiva entre os canais.

Ao posicionar o defeito dentro do ponto quântico, observamos um aumento da energia na direção x causando um deslocamento para o azul do estado ligado e da ressonância de

Fano. O *plateau* apresenta uma pequena diminuição. Baseado no que foi dito sobre a Fig. 2.6, podemos imaginar que o defeito age como se estivesse no 2DEG e a diminuição dos *plateaus* ocorre devido ao espalhamento entre o defeito e as duas primeiras interfaces.

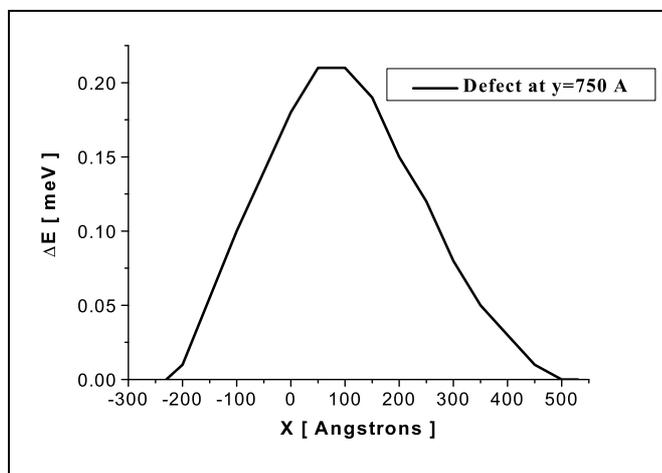


Figura 2.12: Diferença de Energia entre condições com e sem defeito do pico do estado ligado do QD com o defeito posicionado dentro do dot em diferentes valores de x .

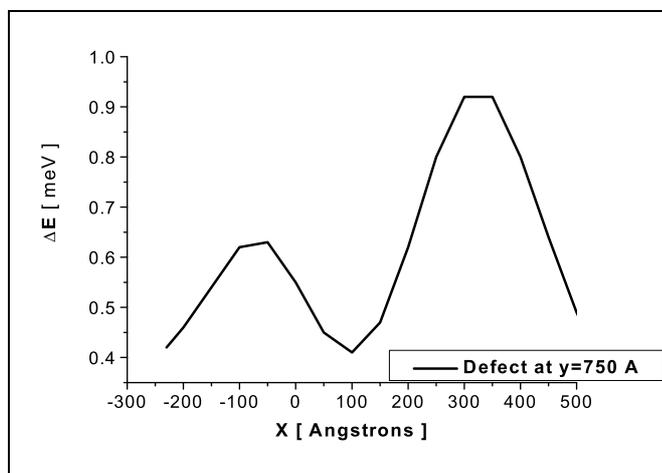


Figura 2.13: Diferença de Energia entre condições com e sem defeito da ressonância de Fano quando o defeito é posicionado dentro do dot em diferentes valores de x .

As curvas das figuras 2.12 e 2.13 representam a diferença de energia entre o caso sem defeito e o caso em que o defeito é posicionado em diferentes posições na direção x . Podemos utilizar esta diferença em energia, tanto para o caso do estado ligado 2.12 quanto para o caso da ressonância (fig. 2.13), para mapear a amplitude da respectiva função de onda. Isto é possível sempre que o defeito puder ser tratado perturbativamente, isto é, $E_{nível\ c/ defeito} = E_{nível\ s/ defeito} + \Delta V |\Psi_0|^2$.

Resumindo, observamos que a existência de defeitos tem um importante papel no transporte balístico. Em geral, os defeitos aparecerão em maior número e distribuídos randomicamente pela estrutura e seu principal efeito será o de diminuir os *plateaus* de condutância.

Apresentamos a seguir trabalho aceito para publicação no Brazilian Journal of Physics.

BALLISTIC TRANSPORT IN SEMICONDUCTOR QUANTUM WIRES IN THE PRESENCE OF DEFECTS

A. R. Rocha and J. A. Brum

*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, ABTLuS, 13083-970, Campinas, SP, Brazil and
DFMC-Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13.081-970 Campinas, SP, Brazil*

Received on April 27th, 2001

We present calculations of the conductance in semiconductor quasi-one-dimensional systems using the Landauer formalism. We consider the effects on the transport properties inside semiconductor quantum waveguides of different shapes when a defect is located either in the wire region or in the quasi-two-dimensional region. We observe changes on the plateau's threshold when the defect is placed inside the wire and lowering of the conductance plateaus themselves below the conductance quantum $G_0=2e^2/h$ when the defect is outside the wire.

Introduction

The first experimental evidences of conductance quantization through one-dimensional (1D) quantum systems were made by van Wees *et al.*[1] and Wharam *et al.*[2], both in 1988[3]. These experiments were conducted on quantum point contacts (QPC) made from doped semiconductor heterostructures which form a quasi-two-dimensional electron gas (2DEG). The system is in the Electronic Quantum Limit and from now on we assume it to be a pure 2DEG that is, we neglect the scattering with the higher heterostructure levels. The electron flow through the point contact is constrained to 1D by means of a negative potential bias applied on the metal plates of the contact.

The fabrication of these structures is made by epitaxial growth. In the case of this study, we considered GaAs-AlGaAs heterostructures with a layer of modulated n-doped AlGaAs. In general some of the Aluminum atoms will diffuse through the interface of the junction acting as scattering centers for the electrons.

The first theoretical considerations concerning defects on QPC's were made by Nixon *et al.*[4], who considered random distribution of defects along the structure. Recently, Topinka *et al.*[5], recorded electron flow through a QPC under the influence of an AFM tip, placed outside the point contact and functioning as a probe for the electron wavefunction.

Our aim was to study theoretically the effects that the existence of these scattering centres might have on the conductance plateaus on two different shapes of quantum waveguides. The first one being a QPC (one constriction) and the second one an open quantum dot (OQD) structure (two narrow constrictions and one wide constriction)(see Fig.1).

Theoretical Modelling

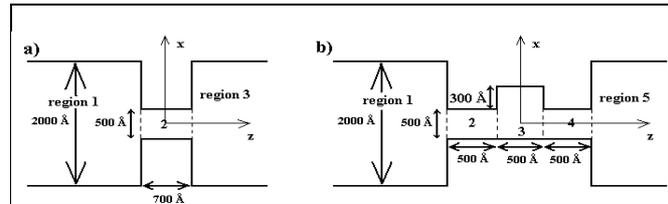


Figure 1. Schematic illustration of the the two structures that were studied and their confining potential 1a) QPC 1b) OQD

In order to simulate the two structures which were considered we used the voltage profile schematized on Fig. 1a. and 1b. within the envelope function and effective mass approximations[6]. The eigenstates of the continuum of the electron bath were considered to be discretized by the solutions of a quantum well with infinite potential barriers and length much greater than the dimension of the constriction. The constricted regions were depicted as square wells with constant potential barrier V_0 .

The solutions inside the constricted regions were found by projecting the basis of the electron bath ($|n_x\rangle$) onto the Hamiltonian of the system. Therefore, we write the wavefunctions:

$$|\psi_m^{\{I\}}\rangle = \sum_n^N a_{mn} |n_x\rangle |1_z\rangle \quad (1)$$

the a_{mn} 's are determined by projecting the Hamiltonian

$$H_{narrow} = T_e + V_0 Y \left[|x| - \frac{L_x}{2} \right] \quad (2)$$

for the narrow constrictions on Fig. 1a. and 1b. and

$$H_{wide} = T_e + V_0 Y \left[x + \frac{L_x}{2} \right] + V_0 Y \left[x - (L_x + L_w) \right] \quad (3)$$

for the wide constriction on Figure 1b into Eq. 1 and diagonalizing the eigenvalue problem.

The defect is simulated by a positive square barrier of height V_{def} placed at different regions of the waveguide. The contribution to the Hamiltonian is $V_{def} \left(Y \left[x - (x_D - \frac{L_D}{2}) \right] - Y \left[x - (x_D + \frac{L_D}{2}) \right] \right)$, added to either the narrow or the wide constriction Hamiltonian depending on the position of the defect.

The electrons were considered to be injected with an energy E , which must be conserved along the structure. Therefore, the wavevector for each region is given by:

$$k_{y_i}^{\{I\}} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - \epsilon_i^I)} \quad (4)$$

where ϵ_i^I is the energy of the i -th level of the well in x -direction for the I -th region.

Hence, the total wavefunction can be written, for each region:

$$|\Psi\rangle_{n'}^1 = e^{ik_{n'}^1 y} |n'_x\rangle + \sum_n r_{n'n} e^{-ik_n^1 y} |n_x\rangle \quad (5)$$

$$|\Psi\rangle_{n'}^{\{I\}} = \sum_j \left(\alpha_{n'j} e^{ik_j^{\{I\}} y} + \beta_{n'j} e^{-ik_j^{\{I\}} y} \right) |\psi_j^{\{I\}}\rangle \quad (6)$$

$$|\Psi\rangle_{n'}^3 = \sum_n t_{n'n} e^{ik_n^3 y} |n_x\rangle \quad (7)$$

By imposing the condition of continuity of both the wavefunction and the flux at each interface, we obtain a system of non-homogeneous linear equations that can be solved for the r 's and t 's (the reflection and transmission coefficients). The conductance can then be calculated by the Landauer formula[7]:

$$G(E) = \sum_{n'} \sum_i \left| \frac{k_j^3}{k_{n'}^1} \right| |t_i|^2 \quad (8)$$

This Procedure is known as *Mode Matching* and has been widely used for this kind of problem[8, 9].

Results and Discussion

On our calculations we considered a square defect $10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ and 600meV high (the same potential estimated for the depleted region that define the structure). This is higher than a structural defect for which $V_{def} \sim 300\text{meV}$, but simulates a depleted area induced by an electrostatic contact. The effective mass was considered to be $0.067m_0$. For the case with one constriction, the contact was taken to be 500\AA (L_x) wide 700\AA long. For the case of two constrictions the wire is as wide as the first one and each constriction is 500\AA long.

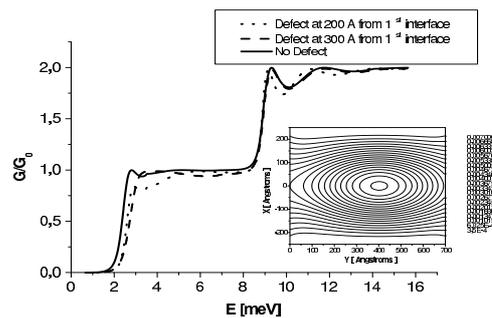


Figure 2. a) Conductance as a function of initial electron energy with the defect placed on $x=0\text{\AA}$. b) Projection on the xy -plane of the Electron Density inside the Point Contact for an initial energy of 3meV .

The conductance curves shown on Fig. 2 were made by placing the defect inside the wire on two different places along the y -axis for the QPC case. We can observe that the defect shifts the 1st plateau threshold to higher energies. We can also see that the second plateau remains unchanged.

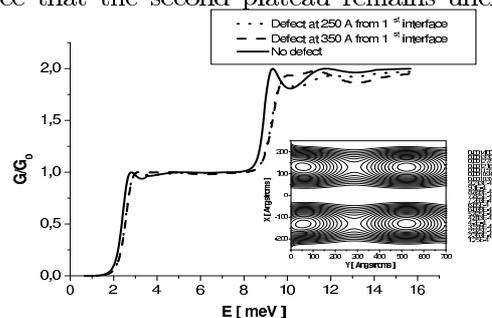


Figure 3. a) Conductance as a function of initial electron energy with the defect placed on $x=130\text{\AA}$. b) Projection on the xy -plane of the Electron Density inside Point Contact for an initial energy of 11meV

On Fig. 3 the defect is kept at $x = 130\text{\AA}$ and is made to vary in the y direction. It is evident that the opposite behavior of Fig. 2 now occurs.

The interpretation of this phenomenon relies on the electron densities depicted as density plots on Fig. 2 and 3. The low energy wavefunction (first conduction mode) presents a high electron density closer to the y -axis, so the effect of the defect on the electrons will be higher when $x \sim 0$. On the other hand, when the energy is 11meV , the wavefunction has a knot and the charge density is concentrated parallel to the y -axis. In that case the electrons are not influenced by the defect, when the latter is placed at $x = 0$.

The opposite happens for the second plateau, when we have a combined effect of the two first eigenstates of the constriction. In this case, the defect

displaced from the wire centre shows a stronger influence on the second plateau as a consequence of the second eigenstate wavefunction spatial distribution.

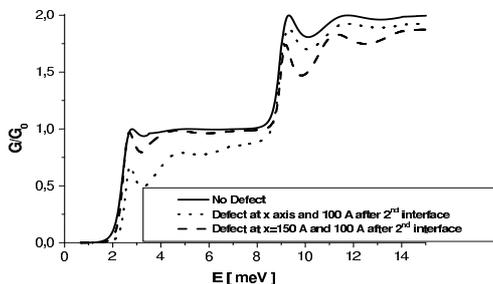


Figure 4. Conductance as a function of initial electron energy with the defect placed outside the wire (at $y=800$ Å).

When we place the defect outside the QPC, as seen in Fig. 4, there is no energy threshold shift. However, the conductance plateaus appear below G_0 due to the scattering of the electrons by the defect, preventing some of them to reach the drain. The influence of the defect's position has the same electron density interpretation that was given to the phenomena in Fig. 2 and 3.

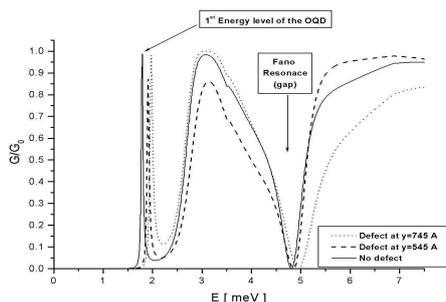


Figure 5. Conductance as a function of initial electron energy with the defect placed at $x=0$ Å for the for the OQD case.

From the analysis of the conductance curves for the OQD we can point out in Figure 5 the bound state that names this structure[10]. The state signature is a peak on the conductance due to resonant tunnelling of the electrons through the quantum dot ground state. The greater confinement on the x direction in the narrow constriction (outside the dot) gives rise to a virtual confining potential in the y direction on both sides of the dot (wider constriction).

We can also see a Fano-resonance-type curve which is due to the repulsion of the second energy level of

the OQD and the first band of the conducting channel. Hence, we have the formation of a band gap in the conductance showing the destructive interference between the channels.

By placing the defect inside the dot there is a raise in the energy along the x direction, thus blue-shifting the bound state and the Fano-resonance. The conductance plateau a slight decrease. Relying on what was said about Figure 4, we can imagine that the defect acts somehow as if it were on the 2DEG and the lowering of the conductance plateaus is due to the scattering on the defect and on the first two interfaces only.

In summary, we have seen that the existence of defects has an important role on ballistic transport. In general, the defects will appear in far greater number and randomly distributed throughout the structure and their main effect will be to lower the conductance plateaus.

Acknowledgments

We are grateful to CNPq and (Brazil) Fapesp (Brazil) for the financial support.

References

- [1] B. J. van Hees, H. van Houten, C. W. J. Beenaker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. *Phys. Rev. Lett.*, 60:848, 1988.
- [2] 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, and G.A.C. Jones. *J. Phys. C*, 21:L209, 1988.
- [3] for a review see W.J. Beenakker and H. van Houten. *Solid State Physics*, 44:11, 1991.
- [4] J. A. Nixon, J. H. Davies, and H. U. Baranger. *Superlattices and Microstructures*, 9:187, 1991.
- [5] M. A. Topinka, B. J. LeRoy, S. E. J. Shaw, E. J. Heller, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski, and A. C. Gosard. *Science*, 289, September 2000.
- [6] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988.
- [7] M. Büttiker, R. Landauer Y. Imry, and S. Pinhas. *Phys. Rev. B*, 31:6207, 1985.
- [8] G. Bastard, J. A. Brum, and R. Ferreira. *Solid State Physics*, 44:229, 1991.
- [9] D. K. Ferry and S. M. Goodnick. *Transport in Nanostructures*. Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronics. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [10] J.A. Brum. *Physical Review B*, 43:12082, 1991.

Capítulo 3

Nanoestruturas Metálicas

3.1 Introdução

Dispositivos nanoscópicos, conforme se pretende produzir para substituir a atual tecnologia baseada em dispositivos de silício precisam ser conectados entre si utilizando algum tipo de condutor. Os metais se postam como grandes candidatos para fazer esta ponte, já que são utilizados para fazer esta ligação na atual tecnologia. Neste caso estudar o transporte eletrônico e entender as propriedades que governam o deslocamento de cargas nestes sistemas é de fundamental importância.

As primeiras observações de quantização da condutância em metais foram feitas, independentemente, por Krans *et al.* [9], Pascual *et al.* [10] e Olesen *et al.* [11]. Todos os resultados experimentais apresentados dizem respeito ao ouro. A grande dificuldade dos sistemas metálicos em relação aos seus correspondentes semicondutores é a ordem de grandeza envolvida. O comprimento de onda de de Broglie, nestes sistemas, é aproximadamente 5 Å, ou seja, para que características quânticas sejam predominantes as estruturas devem possuir apenas alguns átomos de espessura na região de maior constrição.

A primeira evidência conclusiva da existência de cadeias monoatômicas (*atom chains* (ATC)) foi apresentada por Ohnishi *et al.* [12] bem como a observação de que estas cadeias apresentam condutância igual a $1G_0$. Os nanofios obtidos apresentam características muito peculiares. Observa-se, por exemplo, que as ATC possuem distâncias interatômicas de aproximadamente 3.6 Å [15]. Este valor é muito superior às dimensões típicas de um dímero de ouro (2.4 Å) ou das distâncias interatômicas do ouro no *bulk* (2.88 Å). Legoas *et al.* [16] se ativeram a este problema e mostraram que duas interpretações são possíveis: sob tensão, a cadeia monoatômica atinge estas distâncias sem se quebrar ou carbono, o contaminante mais comum nestes sistemas, pode ser incorporado à cadeia e passar despercebido nas medidas de microscopia eletrônica devido ao baixo contraste causado por sua pequena massa atômica.

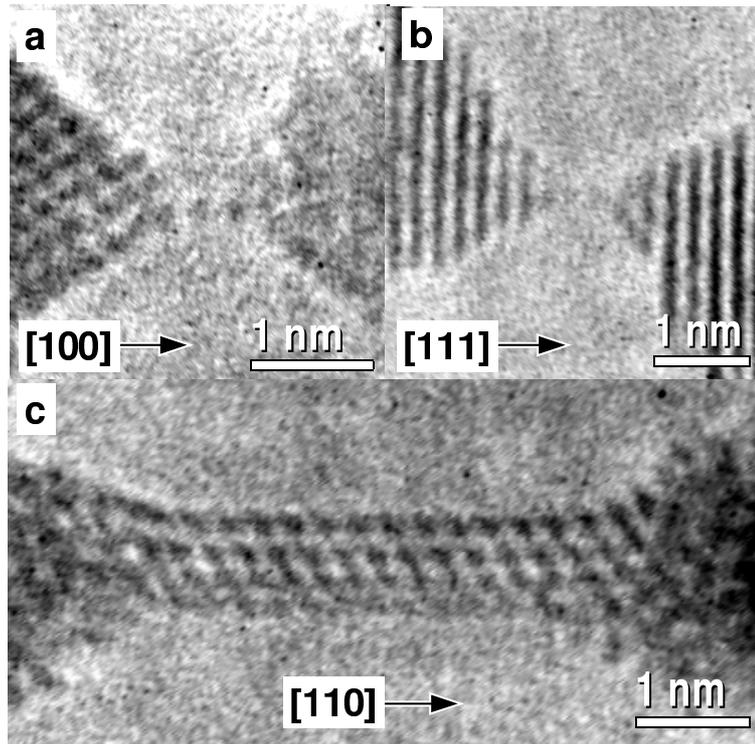


Figura 3.1: Micrografias de microscopia eletrônica de alta resolução de nanofios de ouro gerados nas direções a) $[100]$ b) $[111]$ e c) $[110]$ [20]

Recentemente Rodrigues *et al.* [21] demonstraram que nanofios de ouro apresentam estrutura cristalina e que existe uma relação entre o arranjo atômico e as propriedades de transporte. Para demonstrar isso os autores utilizaram argumentos de enfacetamento de um cristal macroscópico. Os autores utilizam dois arranjos experimentais distintos: o primeiro baseado em nanofios (NW) gerados *in situ* em um microscópio eletrônico de transmissão operando no modo de alta resolução (HRTEM) a partir de método introduzido por Kondo e Takayanagi [22]. Obtém-se, então, imagens em tempo real da dinâmica de formação das cadeias. O segundo arranjo é um aparato especialmente construído para medidas de transporte utilizando um MCBJ sob condições de ultra alto vácuo (*ultra high vacuum* (UHV)). Em ambos os casos foram utilizadas amostras policristalinas. Consequentemente, não existe inicialmente uma orientação preferencial para a formação dos nanofios. Os autores observam a formação de fios em três direções que coincidem com os eixos de zona do material ($[1,0,0]$, $[1,1,1]$ e $[1,1,0]$). Os fios formados em cada direção possuem características estruturais próprias. A figura 3.1 apresenta micrografias típicas obtidas por HRTEM exibindo as três morfologias básicas observadas no experimento em questão. Podemos observar fios gerados nas direções $[100]$ e $[111]$ com ápices piramidais e que formam cadeias, e NW na direção $[110]$ mais frágeis e que se quebram antes

da formação da cadeia monoatômica. Outro resultado importante, observado nas imagens de microscopia é de que os nanocontatos são cristalinos e livres de defeitos.

Nos experimentos de MCBJ, três perfis de curvas de condutância tipicamente aparecem conforme mostra a figura 3.2: curvas que passam por $1G_0$, mas não passam por $2G_0$; curvas que apresentam ambos os patamares; e, finalmente, curvas que indicam o rompimento do fio antes de chegar a $1G_0$. Utilizando os resultados de Ohnishi *et al.* [12], que atestam a relação direta de um quantum de condutância com a existência de uma cadeia monoatômica, Rodrigues *et al.* [21] puderam relacionar cada um dos perfis a uma das direções de formação dos NW. Além disso utilizando um argumento simples sobre a área da região de maior restrição nos fios gerados nas direções [100] e [111] foi possível diferenciar estes dois arranjos com respeito às propriedades de transporte. A comprovação desta hipótese vem do fato que a estatística sobre o número de curvas de cada um dos três padrões observados é equivalente (dentro do erro experimental) ao número de eixos de zona de um cristal macroscópico facetado de modo a minimizar a energia de superfície.

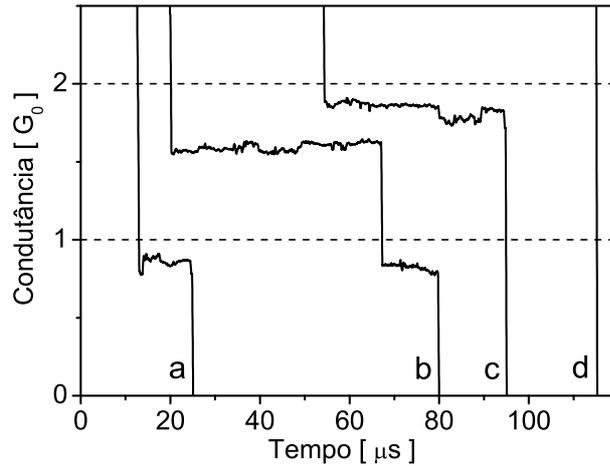


Figura 3.2: Curvas típicas de condutância obtidas em um UHV-MCBJ [20].

Estes resultados são uma indicação inicial da relação entre o arranjo cristalino e as propriedades de transporte nestes sistemas. Existem na literatura trabalhos teóricos baseados em Dinâmica Molecular e Tight Binding [23] ou métodos *ab initio* [28, 29] que tentam simular as estruturas observadas nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão [12, 21]. Contudo este tipo de cálculo é computacionalmente custoso. Cálculos de transporte nestes sistemas, em geral, envolve a obtenção de um perfil de potencial efetivo e a consequente utilização de um modelo de elétron livre. Outra possibilidade é utilizar um modelo de jéllium. Perde-se no entanto, a informação sobre a estrutura cristalina.

3.2 Metodologia

A fim de expandir os argumentos de Rodrigues *et al.* [21], expostos na seção anterior, de maneira a incluir todas as possíveis estruturas e correlacioná-las consistentemente com os padrões de condutância observados aplicamos um método baseado na teoria de Hückel estendida (*Extended Hückel Theory* (EHT)) e desenvolvida por Emberly e Kirckzenow [30, 31] para levar em conta a morfologia dos NW e associar cada estrutura observada nas imagens de microscopia com o respectivo padrão de condutância.

Neste método utilizamos uma base de orbitais atômicos onde as funções de onda são dadas por orbitais tipo Slater-Koster:

$$\langle r, \theta, \phi | \Psi_{nlm} \rangle = r^{n-1} e^{ar} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{se } l < 2 \quad (\text{orbitais } s \text{ e } p) \quad (3.1)$$

$$\langle r, \theta, \phi | \Psi_{nlm} \rangle = r^{n-1} (A_1 e^{a_1 r} + A_2 e^{a_2 r}) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{se } l = 2 \quad (\text{orbital } d) \quad (3.2)$$

Os parâmetros (a, a_1, A_1, a_2 e A_2) são obtidos mediante um cálculo Hatree-Fock para ajustar as bandas do material *bulk*. O nanofio é modelado, inicialmente, como uma molécula constituída de uma célula unitária de cada um dos *leads* esquerdo e direito e uma região considerada como o Nanocontato (NC), conforme mostra a figura 3.3. As células unitárias dos *leads* serão então repetidas infinitamente em ambas as direções.

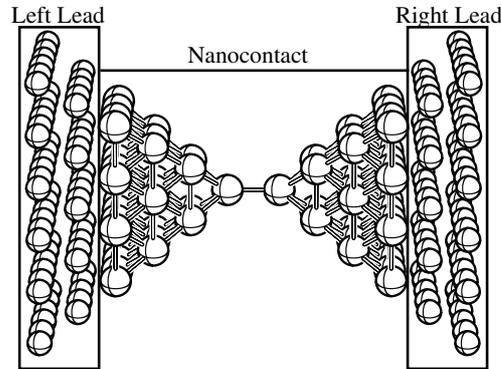


Figura 3.3: Esquema de uma estrutura utilizada nos cálculos mostrando uma célula unitária dos *leads* de entrada (esquerda) e de saída (direita) e o Nanofio (Nanocontato).

O problema então se reduz ao caso de transporte eletrônico em um fio infinito unidimensional cujo sítio central foi substituído por uma "impureza" (o nanocontato). Neste caso, cada um dos sítios possui níveis de energia e termos de acoplamento com os sítios vizinhos, ambos a determinar.

O Hamiltoniano total e a matriz de Superposição (visto que a base não é ortogonal) devem

incluir os termos correspondentes aos *leads*, ao NC e ao acoplamento entre ambos:

$$H_{TOTAL} = H_{NC} + H_{Lead\ Esquerdo} + H_{Lead\ Direito} + H_{Hopping(Leads \leftrightarrow NC)} \quad (3.3)$$

$$S_{TOTAL} = S_{NC} + S_{Lead\ Esquerdo} + S_{Lead\ Direito} + S_{Hopping(Leads \leftrightarrow NC)} \quad (3.4)$$

O Hamiltoniano total do problema é diagonalizado em três blocos, utilizando o Hamiltoniano da molécula da figura 3.3. Obtemos, desta forma, os orbitais moleculares dos *leads* e do NC (MO) separadamente e também os termos que caracterizam a interface. Utilizamos as funções de onda para diferentes orbitais e diferentes sítios (*s*) da molécula para calcular a matriz de superposição:

$$S_{ii'} = \langle \Psi_{n'l'm'}^{s'} | \Psi_{nlm}^s \rangle = \int \langle \Psi_{n'l'm'} | \vec{r} + \vec{R}_{s'} \rangle \langle \vec{r} + \vec{R}_s | \Psi_{nlm} \rangle d\vec{r} \quad (3.5)$$

Os termos diagonais do Hamiltoniano (H_{ii}) também são parâmetros de entrada dados pela energia de ionização do *i*-ésimo nível. Os termos fora da diagonal são então dados por:

$$H_{ii'} = K \frac{(H_{ii} + H_{i'i'})}{2} S_{ii'} \quad (3.6)$$

Os elétrons nos *leads* podem ser descritos como funções de Bloch:

$$|\Phi_n \rangle = \sum_j e^{ij\theta_n} |n \rangle |j \rangle \quad (3.7)$$

onde $|n \rangle$ é o *n*-ésimo orbital molecular do *lead*, $|j \rangle$ é a *j*-ésima célula unitária, θ é o vetor de onda e V_0 e S_0 são os termos de *hopping* e superposição intercelulares. Estes termos foram escolhidos iguais independentemente do MO. Além disso, apenas orbitais tipo-s foram utilizados. A relação de dispersão é analítica:

$$\cos(\theta_n) = \frac{E - \epsilon_n}{V_0 - ES_0} \quad (3.8)$$

onde ϵ_I é o nível de energia do *I*-ésimo orbital molecular. Observamos que existem níveis para os quais $\epsilon_I > E$, ou seja, $\theta_n \in \mathcal{Z}$. Estas soluções também devem ser consideradas no cálculo para garantir a completeza da base, isto é: $(\sum_n |n \rangle \langle n| = 1)$.

Os orbitais moleculares do NC ($|l \rangle$'s) são obtidos de maneira semelhante (considerando agora orbitais atômicos s, p e d), enquanto o acoplamento entre o mesmo e os *leads* ocorre, como já foi mencionado, mediante a diagonalização em três blocos da estrutura proposta na figura 3.3. Os termos fora dos blocos correspondem aos termos de superposição e *hopping* entre os respectivos orbitais moleculares. Os blocos, por sua vez, são diagonais.

Utilizando os orbitais moleculares podemos calcular a função de onda de elétrons injetados a partir de leads semi-infinitos e espalhados pela estrutura que forma o Nanofio. A função de onda total do problema pode ser escrita na forma:

$$|\Psi\rangle = |\Phi_n^\theta\rangle + \sum_m r_m^n |\Phi_m^{-\theta}\rangle + \sum_m t_m^n |\Phi_m^\theta\rangle + \sum_l d_l^n |l\rangle \quad (3.9)$$

O primeiro termo da equação 3.9 corresponde a um elétron introduzido pelo *lead* esquerdo com vetor de onda θ . O segundo e terceiro termos são as partes retro-espalhada (vetor de onda $-\theta$) e transmitida (vetores de onda θ) da função de onda respectivamente. Finalmente, o último termo corresponde à parte da função de onda dentro do nanocontato.

A condutância é então calculada utilizando a fórmula de Landauer [25] somando sobre todos os modos de entrada n propagativos ($|\cos(\theta_n)| < 1$).

$$G(E) = \sum_n' \sum_m' \left| \frac{v_m}{v_n} \right| |t_m^n|^2 \quad (3.10)$$

o termo \sum' indica que a soma deve ser feita apenas sobre os modos propagativos das funções de Bloch apesar dos modos evanescentes serem incluídos nos cálculos.

Como o valor de tensão aplicado entre os contatos nos experimentos é de 100 mV devemos comparar os resultados com a condutância calculada no nível de Fermi, ou seja, $G_{\text{experimentos}} = G(E_F)_{\text{teórico}}$.

Nosso objetivo, utilizando uma descrição atomística do problema, é demonstrar a importância de se considerar o arranjo cristalográfico nas propriedades de transporte destes sistemas.

Como as imagens de microscopia de transmissão são uma projeção bidimensional da verdadeira estrutura, utilizamos o arranjo de Au *bulk* bem como uma extensão da construção de Wulf [32] que determina o enfiamento de um cristal macroscópico para obter a estrutura tridimensional do nanofio.

Uma descrição detalhada do método bem como aplicações para nanofios de ouro são apresentadas na próxima seção. Uma característica importante do método é a capacidade de considerar átomos de diferentes tipos. Para mostrar isto consideramos o caso de uma impureza de carbono na cadeia monoatômica e comparamos com os resultados experimentais.

3.3 Aplicações da Metodologia e Resultados

3.3.1 Ouro

A metodologia apresentada acima pode ser aplicada ao problema de nanofios metálicos. Utilizamos imagens de microscopia de alta resolução e o arranjo cristalino do ouro para propor diferentes morfologias para os nanocontatos a fim de modelar a evolução dos nanofios e a respectiva condutância.

O ouro se apresenta como o material *ideal* em experimentos de sistemas nanoestruturados dada a sua alta ductilidade e por não sofrer oxidação. Além disso, é um bom condutor e se comporta como um metal nobre, ou seja, os orbitais *d* no *bulk* estão muito longe energeticamente dos orbitais de valência e o material pode ser tratado como um gás de elétrons ideal. Por estes aspectos o ouro se tornou o contato entre dispositivos de escala nanoscópica. Assim sendo, é importante compreender os aspectos que governam as propriedades de transporte neste material.

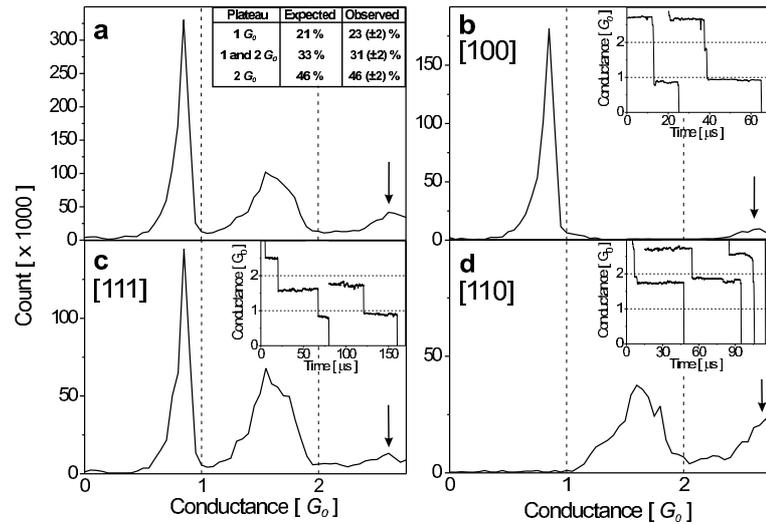


Figura 3.4: a) Histograma Global de condutância de Nanofios de Au obtidos no UHV-MCJB e b-d) histogramas associados com cada um dos três eixos de zona separados por perfil de curva. O maior valor apresentado no histograma é $2.8G_0$

Os histogramas da figura 3.4 correspondem ao histograma global de 500 curvas de condutância e a respectiva separação nas três orientações observadas no experimento. Esta separação pode ser feita utilizando os argumentos para determinação do padrão de condutância dados por Rodrigues *et al.* [21]. No caso da direção [100] (figura 3.4b) podemos observar a existência de um pico próximo a $1G_0$, outro próximo a $2.8G_0$ e a inexistência de condutância quantizada próximo a $2G_0$.

Podemos utilizar imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) e do empacotamento fcc do ouro para propor a estrutura atômica dos nanofios. Este procedimento leva em conta o enfacetamento de um cristal macroscópico a fim de expor as facetas de mínima energia superficial [32]. A figura 3.5 equivale ao arranjo de três estruturas que representam a evolução de um nanofio de ouro na direção [100].

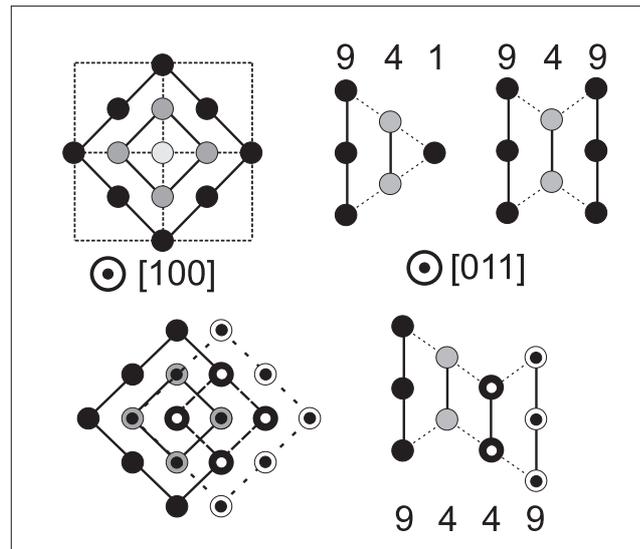


Figura 3.5: Arranjo atômico de nanocontatos de ouro ao longo da direção [100]. A notação indica o número de átomos nos planos perpendiculares ao eixo [100]: a) 941149, b) 949 e c) 9449.

Apesar da estrutura apresentada na figura 3.5c ser pouco intuitiva ela aparece nas imagens de microscopia como podemos ver na figura 3.6 e respeita o empacotamento de um cristal fcc na direção [100].

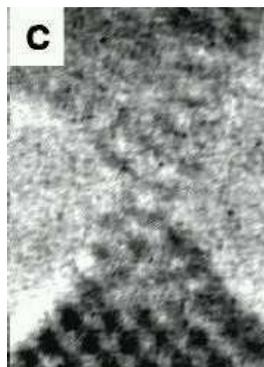


Figura 3.6: Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução evidenciando a estrutura proposta na figura 3.5c com dois planos desemparelhados.

Utilizamos a metodologia proposta para calcular a condutância para cada uma das estruturas. Os resultados do cálculo estão apresentados na figura 3.7. Nesta figura, a linha vertical corresponde à energia do nível de Fermi e, portanto, determina o valor da condutância medida.

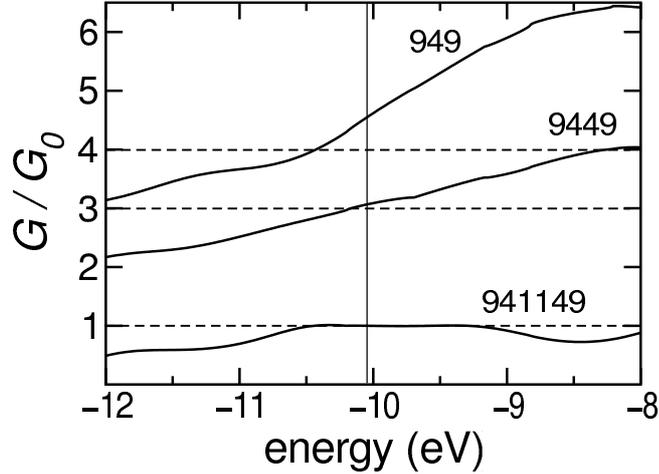


Figura 3.7: Cálculos da condutância (G) em função da energia dos elétrons para diferentes estruturas dos NC orientadas ao longo da direção: a ATC com dois átomos (941149), os NC 9449 e 949. A linha vertical indica o nível de Fermi.

Podemos observar que os picos no histograma da figura 3.4b podem ser associados às duas estruturas propostas via cálculo teórico. A cadeia monoatômica 941149 apresenta condutância $G(E) \sim 1G_0$, em concordância com os resultados de Ohnishi *et al.* [12] e a estrutura 9449 tem condutância $G(E) \sim 3G_0$ e pode ser associada ao pequeno pico próximo a $2.8G_0$ da figura 3.4b. Este resultado indica que estas estruturas podem representar a evolução de um Nanofio de ouro na direção [100]. Uma proposta equivalente pode ser feita para as duas outras orientações presentes no ouro [33].

Outro resultado importante é o fato de que podemos considerar átomos de diferentes tipos nos nossos cálculos. Uma possível aplicação disto está no resultado experimental de que após horas de experimentos, *plateaus* próximos a $0.1G_0$ começam a aparecer. Esta é considerada uma indicação de que a superfície da amostra ficou contaminada por impurezas. Nestes experimentos, o contaminante mais provável é carbono por se apresentar na fase sólida à temperatura ambiente. Utilizando a metodologia já apresentada introduzimos um átomo de carbono na cadeia monoatômica da figura 3.3 criando uma cadeia Au-C-Au-Au. A figura 3.8 mostra os resultados do cálculo teórico para uma cadeia com impureza de carbono. O resultado da condutância para esta configuração é $\sim 0.1G_0$ em concordância com os resultados experimentais.

Tendo em vista os resultados mostrados acima, podemos concluir que, utilizando a metodologia desenvolvida, somos capazes de correlacionar as estruturas observadas nas imagens de

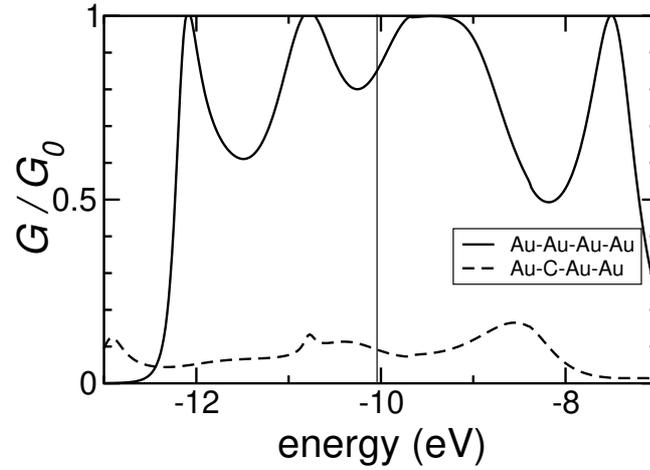


Figura 3.8: Resultados teóricos para a condutância de cadeias monoatômicas em função da energia. A linha sólida corresponde a uma ATC de 4 átomos (distância interatômica 2.88\AA). A linha tracejada mostra o efeito da substituição por impurezas de carbono. A distância interatômica Au-C foi fixada em 1.8\AA de acordo com os cálculos de Leogas *et al.* [16].

microscopia eletrônica com os resultados de condutância utilizando para tal apenas estruturas derivadas do empacotamento cristalino do ouro. Este resultado, além daqueles para as demais orientações, demonstram que o arranjo atômico tem papel fundamental nas propriedades de transporte determinando o padrão de condutância durante a evolução dos NW. Além disso, o cálculo corrobora a suposição de que impurezas de carbono diminuem a condutância, funcionando como centros espalhadores, reforçando a necessidade de experimentos realizados em superfícies limpas.

Apresentamos a seguir trabalho que foi submetido à Physical Review B e que descreve de maneira detalhada a metodologia utilizada e resultados para nanofios de ouro apresentados neste capítulo.

The role of structural evolution on the quantum conductance behavior of gold nanowires during stretching

L.G.C. Rego,^{1,*} A.R. Rocha,^{1,2} V. Rodrigues,^{1,2} and D. Ugarte¹

¹*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron,
Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil*

²*Instituto de Física 'Gleb Wataghin',
Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

(Dated: June 19, 2002)

Abstract

Gold nanowires generated by mechanical stretching have been shown to adopt only three kinds of configuration where their atomic arrangements adjust such that either the [100], [111] or [110] zone axes lie parallel to the elongation direction. We have analyzed the relationship between structural rearrangements and electronic transport behavior during the elongation of Au nanowires for each of the three possibilities. We have used two independent experiments to tackle this problem, high resolution transmission electron microscopy to observe the atomic structure and a mechanically controlled break junction to measure the transport properties. We have estimated the conductance of nanowires using a theoretical method based on the extended Hückel theory that takes into account the atom species and their positions. Aided by these calculations, we have consistently connected both sets of experimental results and modeled the evolution process of gold nanowires whose conductance lies within the first and third conductance quanta. We have also presented evidence that carbon acts as a contaminant, lowering the conductance of one-atom-thick wires.

PACS numbers: 68.37.Lp, 73.63.-b, 72.10.-d

I. INTRODUCTION

The electron transport through nanometric conductors attract a huge interest due to constant shrinkage of microelectronic devices.¹ In particular, metal nanowires (NW) display interesting quantum conductance behavior even at room temperature.² From a practical point of view, NW's can be easily generated by putting in contact two metal surfaces, which are subsequently pulled apart. During the NW elongation and just before rupture, the conductance displays flat plateaus and abrupt jumps, which for metals such as Au, take a value of approximately one conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$ (where e is the electron charge and h is Planck's constant).

In spite of the simplicity of the experimental procedure, a new structure with a different evolution is observed for each NW generation and all conductance curves have plateaus and jumps, but they display disparate profiles.² In order to overcome this difficulty, a simple statistical method has been usually applied to analyze the average behavior. Instead of considering the conductance as a function of the elongation, the transport properties can be represented as a histogram of conductance occurrence, in such a way that a flat plateau generates a histogram peak.² By linearly adding the histograms associated to each conductance curve, a global histogram is generated, which describes the general tendencies of an ensemble of NW's. The global histogram displays well defined peaks close to the integer multiples of the conductance quantum; this fact has been adopted as a proof of the tendency to conductance quantization in metal NW's.²

The statistical method, discussed above, provides information on the average behavior but it hinders the study of NW transport properties. For example, it is not possible to get the detailed information on how structural factors influence the conductance evolution. For several years, the structure evolution was derived from molecular dynamics simulations, where the high computer cost imposes the use of simplified potentials based on effective medium theory;³⁻¹⁰ subsequently free electron methods were applied to estimate the conduction of the metallic neck (or confining potential). More precise methods, considering the electronic structure, have also been applied to calculate the NW conductance, but for static atomic configurations.¹¹

Recently, *in situ* high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) experiments have provided a new insight in the field. For example, Rodrigues *et al.*¹² have showed that

just before rupture, gold NW's are crystalline and free of defects and they assume only three kinds of atomic arrangements: two of them form bipyramidal constrictions which evolve to one-atom-thick contacts, while the other one generates rod-like NW's that break when they are rather thick (three-to-four atoms). By considering that Onishi *et al.*¹³ have already shown that atom size contacts display a conductance of $1 G_0$, it is possible to discriminate between the rod-like and pyramidal NW morphologies. Further, the relationship between each NW type and electrical transport measurements was obtained by simple crystallographic arguments. Validation of the initial assumption was obtained by statistically comparing the occurrence of observed curve profiles.

Although these important developments mostly focused on the last conductance plateau, a quantitative understanding of the correlation between atomic structure and conductance during the nanowire stretching is still lacking. In this work, we have addressed the connection between gold NW structure and the quantized conductance behavior during the NW elongation. We have used HRTEM to obtain the detailed information of the atomic structure evolution of gold NW's during stretching, and using crystallographic arguments, we proposed the three dimensional structure of these nanostructures. The NW conductance was measured using an independent, dedicated experimental set-up: a mechanically controlled break junction operated in ultra-high-vacuum (UHV-MCBJ). In order to correlate both sets of data, we have used a semi-empirical atomistic theoretical technique based on the extended Hückel theory¹⁴ (EHT) that allows for the estimation of transport properties of systems with a large number of atoms.¹⁵ The results displayed an excellent agreement between observed structural and conductance experiments and theoretical calculations, enabling a complete modeling of the NW elongation process both from the structural and transport properties points of view.

The remaining of this work is organized as follows: section II describes the experimental techniques used to obtain the structural and transport data, respectively; section III describes the theoretical model employed to calculate the electronic quantum transport through the metallic NW's; the experimental results are presented in section IV and the analysis of the data via theoretical analysis is presented in sections V for NW's oriented along the [100], [111] and [110] directions as well as VI, where the presence of impurities is investigated; finally, in section VII we draw our conclusions.

II. EXPERIMENTAL APPARATUS

We have generated NW's *in situ* in a HRTEM (JEM 3010 UHR, operated at 300 kV, point resolution 1.7 Å) using the method developed by Takayanagi's group.^{13,16} The procedure consists in focusing the microscope electron beam (current density 120 A/cm²) 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 NW's between apexes of different orientations and elongate them in different directions.¹² Atomic resolution image acquisition has been performed after reducing the electron beam intensity to its usual value (30 A/cm²). A high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frames/s) associated with a conventional video recorder was used to register NW real-time evolution. The procedure described above, allows us to generate NW's with a remarkable stability, because the NW, its apexes and the surrounding thin film regions, form a monolithic block. In consequence, the NW's formed by a few atomic layers usually show a long life time (1-10 minutes). Despite this stability, the generated NW's elongate spontaneously, get thinner and then break due to the relative slow movement of the NW apexes. These apexes displacement 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.¹⁷ However, we must keep in mind, that the intense electron irradiation transforms carbon into bucky-onions and finally clean the gold surface.¹⁸

The electric transport properties of gold NW's were studied using an independent instrument specially designed for this purpose, namely an UHV-MCBIJ.¹⁹ In this approach, a macroscopic gold wire (99.99 % pure, $\phi = 75 \mu\text{m}$) is glued in a flexible substrate in two points; then it is weakened in a point between the two fixing parts by an 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 generate and deform NW's. It's important to remark that in this configuration the NW's are generated from surfaces obtained in UHV ($< 10^{-8}$ Pa), so it is expected to have a clean sample for few hours.¹⁹ This care with vacuum conditions is extremely important to generate reliable experimental measurements on NW properties.^{12,20}

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 an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C, 2 GSample/s, bandwidth 500 MHz); this electronic system 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 $[0, 2.8] G_0$ range to improve the detection of the last two quantum conductance plateaus.

III. THEORY

We follow the approach introduced by Emberly and Kirczenow¹⁵ that is based on the extended Hückel theory, which is a method traditionally used in quantum chemistry to calculate the electronic properties of clusters and molecules.^{14,21} One advantage of this approach lies in the possibility of treating the whole nanocontact – both tips and the nanowire between them – as a unique entity, described by molecular orbitals.

The tips and the nanowire, upon which we base our transport calculations, are built on the basis of the crystallographic properties of the material as well as the obtained HRTEM images; no attempt was made to simulate the dynamics of the NW formation. In our calculations the nanocontacts are made up of as many as 150 gold atoms for some structures. In order to calculate the quantum electronic states of Au clusters as big as these, a semi-empirical method is necessary to produce results within reasonable time. For this reason the EHT is employed; the method includes overlap terms and matrix elements that are not restricted to first neighbors; moreover, all the valence states – 5d, 6s and 6p, in the case of Au – are considered. One drawback is the fact that, in its standard form, the EHT is a one-electron formalism that does not take into account explicitly electron-electron interaction effects. However, we believe that this problem can be partially circumvented, because of the parameterization of the orbital wavefunctions by self-consistent Hartree-Fock states and the use of semi-empirical energy parameters. Such effects are more relevant for the analysis of the structural stability and relaxation of nanowires, where the calculation of energy manifolds is necessary. Nonetheless, tight-binding together with molecular dynamics methods, similar to the present one, have been successfully used to simulate the dynamics of the nanowire formation.²²

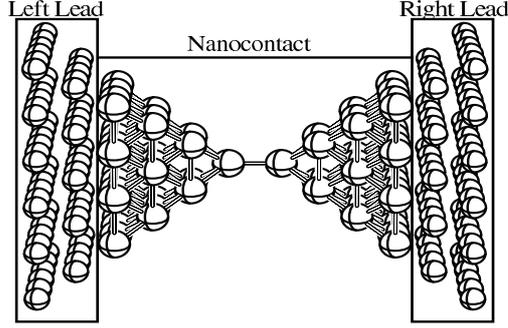


FIG. 1: Sketch of model structure used in the calculations evidencing one unit-cell of the incoming and outgoing leads and the actual NW.

Let us assume that a nanocontact is formed by two apexes (or tips) and the nanowire itself that connects them. We start the description by defining the molecular Hamiltonian of the nanocontact, H_{NC} and its molecular orbitals (MO's) $|\phi\rangle$:

$$|\phi\rangle = \sum_{\nu} \sum_j^{NC} A_{\phi,\nu j} |\nu j\rangle, \quad (1)$$

$$\epsilon_{\phi} = \langle \phi | H_{NC} | \phi \rangle. \quad (2)$$

In (1) the sum over ν extends over the $5d$, $6s$ and $6p$ orbitals and the index j covers all the Au atoms in the nanocontact. The molecular orbitals $|\phi\rangle$, written as a linear combination of atomic orbitals in (1), obey the orthonormality relation $\langle \phi' | \phi \rangle = \delta_{\phi' \phi}$. Equation (2) defines the MO energies. So that these MO's bear quantum phase coherence along the entire nanocontact.

To account for electron transport the nanocontact is coupled to infinite Au leads on both sides (left (\mathcal{L}) and right (\mathcal{R}) of the nanocontact), which behave as charge reservoirs (see Fig. 1). The leads are divided into unit cells whose MO's are also obtained by the EHT method:

$$|\alpha\rangle = \sum_j^{cell} B_{\alpha,j} |s, j\rangle, \quad (3)$$

$$\epsilon_{\alpha}^{\mathcal{L}(\mathcal{R})} = \langle \alpha | H_{\mathcal{L}(\mathcal{R})} | \alpha \rangle. \quad (4)$$

For the sake of simplicity only $6s$ Au orbitals are used in (3). The Hamiltonian $H_{\mathcal{L}(\mathcal{R})}$ includes overlap terms and is not restricted to first neighbor matrix elements within the unit cell. We consider this approximation because the contacts are expected to behave as bulk gold, hence s orbitals are adequate for describing its electronic properties. In the

nanoconstriction, where the number of atoms is smaller, we expect a different behavior. Although $\langle \alpha' | \alpha \rangle = \delta_{\alpha' \alpha}$, it is noteworthy that the scalar product between both types of MO's define the overlap term:

$$\langle \alpha | \phi \rangle = S_{\alpha \phi} . \quad (5)$$

Having defined the basic physical quantities, let us consider the total Hamiltonian

$$H = H_{\mathcal{L}} + H_{\mathcal{NC}} + H_{\mathcal{R}} + W_{\mathcal{L}} + W_{\mathcal{R}} . \quad (6)$$

The term $W_{\mathcal{L}}$ in (6) is responsible for coupling the nanocontact with the first unit cell of the lead on its left and $W_{\mathcal{R}}$, similarly, with respect to the first unit cell on the right. In principle $H_{\mathcal{L}}$ and $H_{\mathcal{R}}$ can be different from each other, as in the case of tips with distinct crystallographic orientations or defects.

To account for the transport calculations consider Bloch electrons that propagate through the leads:

$$|\Psi\rangle = \sum_n e^{in\theta_\beta} |\beta n\rangle , \quad (7)$$

with $|\beta n\rangle$ as one of the MO's of the unit cell at position n and $|\beta\rangle \in \{|\alpha\rangle\}$. At the site of the nanocontact the incoming Bloch wave is scattered giving rise to reflected and transmitted waves, according to the framework of the multi-channel Landauer formalism.²³ Therefore, for a rightward incoming electron we write the following wavefunction $|\Psi\rangle = |\Psi_{\mathcal{L}}\rangle + |\Psi_{\mathcal{NC}}\rangle + |\Psi_{\mathcal{R}}\rangle$, where

$$|\Psi_{\mathcal{L}}\rangle = \sum_{n < 0} \left\{ e^{in\theta_\beta} |\beta n\rangle + \sum_{\alpha \in \mathcal{L}} r_{\alpha\beta} e^{-in\theta_\alpha} |\alpha n\rangle \right\} , \quad (8)$$

$$|\Psi_{\mathcal{NC}}\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi\beta} |\phi 0\rangle , \quad (9)$$

$$|\Psi_{\mathcal{R}}\rangle = \sum_{n > 0} \sum_{\alpha \in \mathcal{R}} t_{\alpha\beta} e^{in\theta_\alpha} |\alpha n\rangle . \quad (10)$$

The incoming electron has energy $E(\theta_\beta) \geq \epsilon_{\beta}^{\mathcal{L}}$ in order to be a propagating state. In expression (9), $|\phi 0\rangle$ represents the ϕ -MO's of the nanocontact, which occupies the site $n = 0$, and $C_{\phi\beta}$ are unknown coefficients. Similarly, in (8) and (10), $|\alpha n\rangle$ is the α -MO of the unit cell at position n ; $r_{\alpha\beta}$ and $t_{\alpha\beta}$ are the channel reflection and transmission coefficients, to be determined in the sequence, which will be used to calculate the total transmission $T(E)$ and reflection $R(E)$ of electrons propagating through the nanocontact. The parameter θ is a dimensionless wave-vector for the Bloch waves in the leads.

In order to determine the coefficients $\{r_{\alpha\beta}, t_{\alpha\beta}, C_{\phi\alpha}\}$ a complete set of MO's $\{\xi\} \equiv \{\phi\} \cup \{\alpha\}$ is put together, where we project the equation $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$. As a result we obtain a non-homogeneous system of coupled equations that can be solved numerically to yield these coefficients. A detailed description is provided in the appendix.

Concluding the procedure, we define the total transmission and reflection coefficients, which are written in terms of the incoming and outgoing coefficients and the electron velocity v_α of the respective Bloch wave mode:

$$T_\beta(E) = \sum'_{\alpha \in \mathcal{R}} \frac{v_\alpha}{v_\beta} |t_{\alpha\beta}|^2, \quad (11)$$

$$R_\beta(E) = \sum'_{\alpha \in \mathcal{L}} \frac{v_\alpha}{v_\beta} |r_{\alpha\beta}|^2, \quad (12)$$

where the prime means that the sum is made exclusively over the propagating modes, that is, $E(\theta_\alpha) \geq \epsilon_\alpha$.

Finally, the Landauer formula^{2,24} is used to determine the charge transport through the nanocontact. For a degenerate metallic system in the linear response regime, the electrochemical potential difference between source and drain takes the limit $\Delta\mu \rightarrow 0$ and the conductance $G = I/V$ becomes

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum'_\beta \int dE T_\beta(E) \frac{\partial \eta}{\partial \mu} = \frac{2e^2}{h} \sum'_\beta T_\beta(E_F), \quad (13)$$

where η is the Fermi-Dirac distribution and E_F is the Fermi energy. Since the voltage applied across the leads is small compared to E_F the conductance is to be considered when the electron energy is close to this value.

IV. EXPERIMENTAL RESULTS

Figure 2(a) shows the global histogram generated from a series of 500 collected conductance curves of gold NW's measured using the UHV-MCBI. Three peaks can be identified in the histogram; as expected the major one is close to $1 G_0$ and, the two minor ones are at 1.8 and $2.8 G_0$.

Rodrigues *et al.*¹² have demonstrated that analyzing the occurrence of the last two conductance plateaus (around 1 and $2 G_0$), the conductance curves can be grouped in three different classes: a) only a plateau at $1 G_0$ b) plateaus at 1 and $2 G_0$; and, finally, c) no

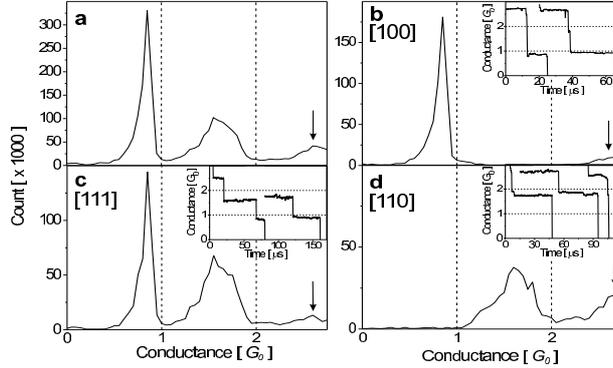


FIG. 2: (a) Au NW global histogram and (b-d) histograms associated with each of the three types of curve profile (see text for explanation). The greatest recorded value shown in the histogram's abscissa is $2.8 G_0$. The arrows show the existence of peaks below $3 G_0$. The insets of every figure show typical conductance curves for each direction.

plateau at $1 G_0$. These characteristics are associated with the crystallographic direction along which the NW is being elongated, corresponding to the [100], [111] and [110], respectively. As the global histogram superposes and hides this structural information, we have built three histograms formed by each group of conductance curves (Fig. 2(b-d)), examples of the conductance curves are presented at the insets). This approach allows us to obtain a statistical validation for the sequence of conductance plateaus appearing during the NW elongation along each axis, extending the range from 2 to $3 G_0$. In these terms, it can be deduced that the thinning of a NW along [100] axis (hereafter denoted [100] NW) generates a conductance curve with plateaus close to 3 and $1 G_0$ (see curves inset Fig. 2(b)); a [111] NW, plateaus around 3, 2 and $1 G_0$ and; finally, for [110] NW's, plateaus around 3 and $2 G_0$.

Figure 3 shows typical HRTEM micrographs of the three possible Au NW structures; a common feature of all the observed NW's is the fact that they are defect free crystals. Figures 3(a-d) show snapshots of the elongation process of a NW along the [100] direction, where the progressive thinning of the constriction can be followed with atomic resolution. We can see from these images that the NW stretches from a symmetrical bipyramidal NW with a two-atom wide minimal section (Fig. 3(b)) to a constriction formed by two misaligned truncated pyramids with a two atom wide top (Fig. 3(c)). Finally, a one-atom-thick contact is formed

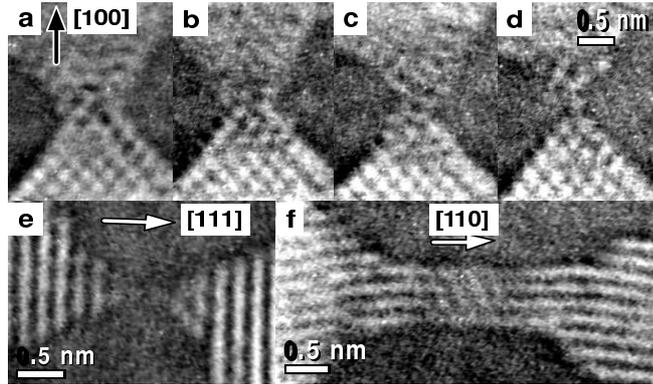


FIG. 3: Real time HRETEM images showing typical nanowires formed in the direction of the three zone axes. (a-d) Elongation process of a [100]-oriented NW; note the existence of two misaligned planes just before the formation of the ATC. (e) ATC oriented along the [111] direction and (f) rod-like structure formed along the [110] direction.

(Fig. 3(d)); this contact subsequently evolves to form a suspended chain of atoms (ATC) before rupture (not shown). Figure 3(e) allows the clear visualization of the bipyramidal morphology of a one-atom-thick contact formed for [111] NW's. In contrast, [110] NW's generate rod-like structures before rupture (Fig. 3(f)).

At this point, it is useful to remind some basic aspects of the reported *in situ* HRTEM experiments. Firstly, HRTEM images of NW's can be described as a two-dimensional projection of the atomic potential, then good quality atomic resolution information is only obtained from crystals very well oriented in relation to the microscope electron beam. In our experiments, we can not easily control the orientation of the apexes forming the nanometric constrictions, so the possibility of getting sequences as shown in Fig. 3(a-d) ([100] NW) is statistical and unpredictable.

Unfortunately, this kind of detailed information on the atomic arrangement evolution could not be observed for the other two NW types of nanowires ([111] and [110]). Another limiting factor of our dynamical HRTEM observations is the temporal sampling of our image acquisition system allowing the capture of 30 frames per second; very rapid events ($< 1/30$ s) may go by undetected.

Despite these difficulties, HRTEM images provide a wealth of remarkable information to derive the atomic structure of gold NW's from. By combining the atomic resolution

micrographs (two dimensional projections of the structure) and the known surface energy properties of the analyzed systems it is possible to deduce the three dimensional atomic arrangement of NW's. This procedure is based on the so-called Wulff construction that allows a quick geometrical determination of the faceting pattern of nanostructures;²⁵ such approach has already been successfully applied to study Au,¹² Ag²⁶ and Pt²⁷ NW's.

In the following sections, we present a careful and thorough analysis of the derived atomic arrangements and their evolution for the three kinds of Au NW's; the theoretically obtained electronic transport properties of such structures are compared with the conductance behavior observed with the UHV-MCIBJ experiment.

V. DISCUSSION: CORRELATION BETWEEN ATOMIC STRUCTURE AND ELECTRONIC EFFECTS

A. [100] Gold NW's

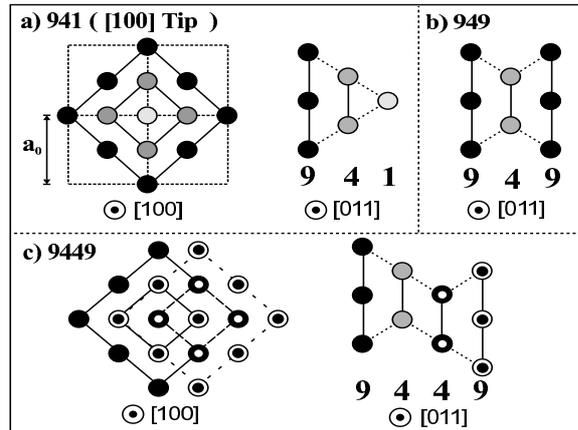


FIG. 4: Atomic geometry of different Au nanocontacts oriented along the [100] direction. The notation indicates the number of atoms in the planes perpendicular to the [100] axis in the constriction region: (a) 941, (b) 949 and (c) 9449 tips. The dashed lines in (a) indicate the edge of the fcc unit-cell and a_0 is the lattice parameter.

The [100] nanocontacts are generated by two pyramidal tips, each of them faceted by four low energy (111) planes; they can be elongated until atomic-chains are formed, having generally two-to-four atoms in length.¹² Figure 4 illustrates three nanocontact geometries

based on the crystallographic structure of face-centered-cubic (fcc) bulk gold and the Wulff method. These structures simulate the steps of the NW evolution in the experiments. Figure 4(a) shows the cross-section ([100] direction) and side view ([011] direction) of an atomically sharp [100] NW tip; the side view presented represents the structural arrangement as seen from HRTEM images in Fig. 3(a-d). This particular tip is formed by the stacking of a plane of 9 atoms (black circles) followed by a plane of 4 atoms (dark gray circles) and, finally, one atom at the end of the tip (light gray circle). The notation used hereafter to designate the structures is given by the number of atoms that make up the alternate planes stacked along the NW orientation axis. The one-atom-thick contact (941149) which is the structure observed just before rupture (example is presented in Fig. 3(e)) is then formed by mirror imaging the tip arrangement described above. We can use this pyramidal tip arrangement to model the thicker NW's observed prior to the formation of the 941149 structure, *i. e.*, we can build thicker structures by removing planes of atoms from the tip arrangement in Fig. 4(a). Hence, in simple terms, we would expect that the second thinnest [100] constriction would be formed by pyramids where the one atom tip is removed leading to a minimum cross-section of four atoms. By joining two pyramids sharing the four-atom plane we generate the 949 neck shown in Fig. 4(b) and corresponding to the experimental results in Fig. 3(b).

However, HRTEM data clearly show the existence of an intermediate structure (Fig. 3(c)) where the two truncated pyramids forming the apexes are not aligned with respect to each other. Assuming that all the neck region is defect free (*i. e.* a perfect arrangement of atoms in a fcc lattice) and following the Wulff morphology we must conclude that the NW is formed by two four-atom planes which are not aligned with each other, rather the corner of one of these planes is located at the central axis of the other and vice-versa. This structure is presented in Fig. 4(c) and labeled 9449.

Using the formalism of section III, we have calculated the quantum conductance for the NW morphologies shown in Fig. 4 as a function of the electron energy. The results are shown in Fig. 5, where the vertical line indicates the value of the Fermi energy in the leads. At first, we notice that the one-atom-thick contact (941149, distance between the atoms is 2.88 \AA even at the contact) shows a conductance curve that yields a very stable plateau at $G(E_F) = 1 G_0$ which corresponds to a peak around $1 G_0$ in the histograms (Fig. 2(b)). On the other hand, the 9449 nanocontact display a conductance of $G(E_F) \sim 3 G_0$, and the 949, $4.5 G_0$.

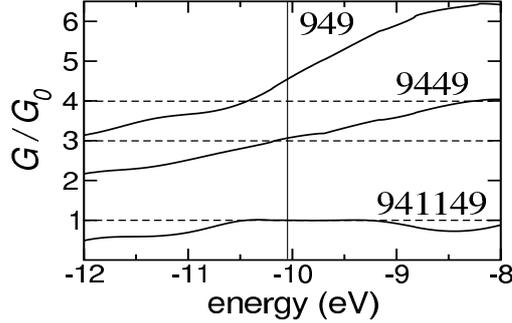


FIG. 5: Calculations of the quantum conductance (G) as a function of the electron energy for various NW structures oriented along the [100] direction: 941149 (the one-atom-thick contact), the 9449 and 949 nanocontacts. The vertical line indicates the Fermi energy; the conductance is in units of the quantum G_0 .

In brief, the one-atom-thick (941149) and the ATC's conductance (9411149, also calculated but not shown here) is $\sim 1 G_0$ while the 9449 structure shows a conductance of $\sim 3 G_0$. Each of these conductance values agrees very well with the peaks in the global conductance histogram for the [100] zone axis (Fig. 2(b)). In other words, they have accounted for the peaks in the histogram corroborating the assumption that the sequence of atomic arrangements shown in Fig. 4 can, in fact, represent the dynamics of NW evolution along the [100] direction. It is also worth noticing that the deduced structural evolution shows no contribution around $2 G_0$, in agreement with the conductance histogram. Finally, the 949 morphology presents $G(E_F) \sim 4.5 G_0$, which would represent a thicker structure however, our experiments have not included conductance measurements in that range.

B. [111] Gold NW's

For the case of [111] NW's, we have no atomic resolution HRTEM images that show the structural evolution during the thinning process. However, we can model the structures using the same procedure of section V A,¹² *i. e.*, we can start with the one-atom-thick nanowires and make our way up towards thicker structures. Again, the tip morphology was built from a fcc crystal. It is worth noting that the stacking of planes in the [111] direction is made by three hexagonal planes placed at alternate intersite spaces (usually labeled ABCABC...). The derived [111] pyramidal morphology is presented in Fig. 6(a).

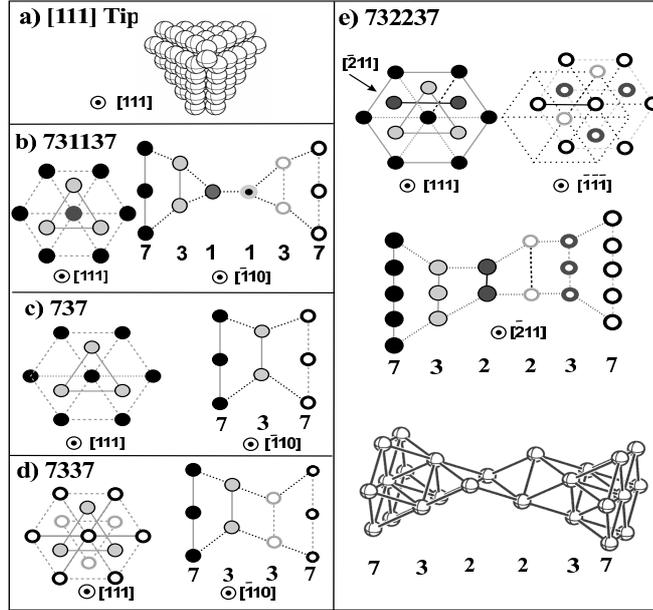


FIG. 6: Atomic geometry of different Au nanocontacts oriented along the $[111]$ direction. Figure (a) shows the arrangement of the tip. The notation indicates the number of atoms in the planes perpendicular to the $[111]$ axis in the constriction region: (b) 731137, (c) 737, (d) 7337, and (e) 732237

This arrangement is obtained from the smallest possible fcc gold nanoparticle, *i. e.*, the cuboctahedral with regular hexagonal faces based on the Wulff method.¹²

As it was done in the previous section, the one-atom-thick NW is formed by two aligned $[111]$ apexes oriented in opposite directions. We can label this structure 731137 by following the notation introduced earlier. This structure is depicted in Fig. 6(b). In analogy with the procedure adopted for the $[100]$ direction, we would initially expect that the removal of the last atom from the tip and then by joining the remaining truncated pyramids we would have the arrangement before the one-atom-thick NW is formed. This particular arrangement is sketched in Fig. 6(c) and is named 737. However, this arrangement is defective because it forms a twin at the neck. This twin should be unfavorable in the sense that the NW's are free of defects in this size range.^{12,28,29} In that case, we proposed a structure analogous to the 9449 $[100]$ NW which was presented in section V A. This new structure is formed by adjoining two truncated $[111]$ pyramids (73) rotated 180° with respect to each other. The resulting arrangement has a perfect fcc stacking as shown in Fig. 6(d). Finally, molecular

dynamics simulations using classical potentials³⁰ indicate the existence of a thinner region with two misaligned dimmers. As a matter of fact, this arrangement is formed by simply removing atoms from the apexes of the 7337 NW. This structure, labeled 732237, is presented in Fig. 6(e) for atoms in a perfect fcc arrangement.

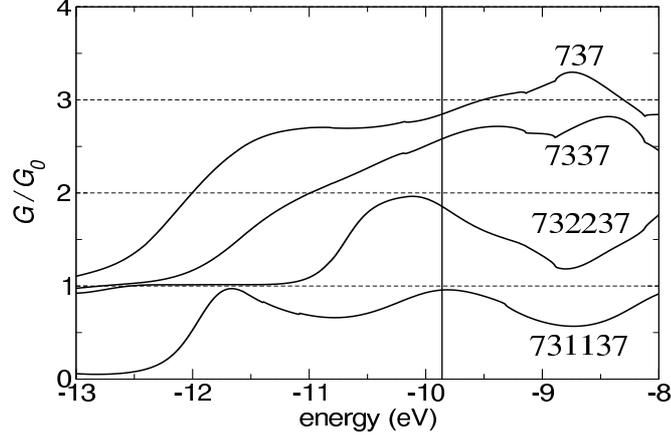


FIG. 7: Calculations of the quantum conductance G as a function of the electron energy for various proposed nanocontact structures oriented along the [111] direction: the 737, 7337, 732237 and the one-atom-thick (731137) nanocontacts.

In Fig. 7, we present the theoretical conductance calculations for each of the proposed structures for [111] NW's. As previously stated, the experimental results must be compared to the calculated conductance at the Fermi energy level, represented by the vertical line in the figure. Although the 737 arrangement (Fig. 6(c)) would be a possible configuration displaying a conductance of $\sim 2.8 G_0$, we must bear in mind that it presents a twin defect. Hence we have neglected it in our analysis. The calculated conductance for the 7337 structure, which presents a perfect fcc stacking, is below $2.6 G_0$ as shown in Fig. 7. Conductance measurements for this orientation (Fig. 2(c)), show the existence of a peak close to $2 G_0$. In this sense, the 732237 NW, results in $G(E_F) \sim 1.9 G_0$ as can be seen in Fig. 7. Finally, structure 731137 yields $G = 1 G_0$ (Fig. 7(d)).

One might be led to believe that the relaxation of the thinnest region (..22..) of the 732237 structure will rotate the two dimmers to form a perfect tetrahedron in order to maximize the number of neighbors. This deformation generates a NW with two [111] apexes bounding a [100]-oriented neck. This deformation decreases the conductance by a significant amount

from 1.9 to $\sim 1.2 G_0$; emphasizing that nanowires are particularly sensitive to breaking symmetries and to defects in the neck region.

In other words, the 7337 morphology has a conduction close to $2.6 G_0$, the 732237 NW shows the calculated conductance value $G(E_F) \sim 1.9 G_0$ and at last, for the one-atom-thick contact, $G(E_F) \sim 1 G_0$. Each of these structures can be associated with one of the peaks of the global conductance histogram of Fig. 2(c), and to the evolution steps of nanowires along this direction.

C. $[110]$ Gold NW's

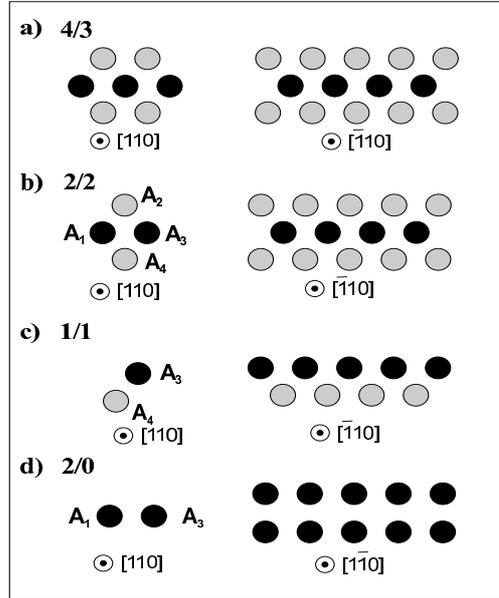


FIG. 8: Cross-section (left) and side view (right) of the schematic representation of possible rod-like $[110]$ NW's at various stages of the thinning process. The atomic arrangements are labeled from the number of atoms forming the alternate stacking planes generating the rods: (a) 4/3, (b) 2/2, (c) 1/1 and (d) 2/0. See the text for a definition of the notation.

The HRTEM results show that compared to the other two kinds of nanowires, the $[110]$ NW's are rather brittle, *i. e.*, they break when they are two-to-three atoms thick without forming atomic contacts. Figures 8(a-d) show the proposed structure of rod-like $[110]$ NW's as they decrease in diameter, by losing atomic planes¹². Again, the notation used in naming

these structures comes from the number of atoms contained in each plane forming the NW (black and gray circles). However, in this case, due to their large aspect ratio, we show only the rod-like part and leave out the apexes. The thickest NW (Fig. 8(a)), labeled 4/3, is formed by two families of low-energy (111) facets and two high-energy (100) ones. By removing 3 lines of atoms from the previous structure we reduce it to the 2/2 NW. Finally we consider two possible scenarios: the 2/2 NW is subtracted of one of the (111) planes (atoms A_1 and A_2), giving rise to the alternate 2-atom chain, 1/1, shown in Fig. 8(c); the other possibility is the elimination of the central plane of atoms (atoms A_2 and A_4), generating the parallel 2-atom chain 2/0 (Fig. 8(d)).

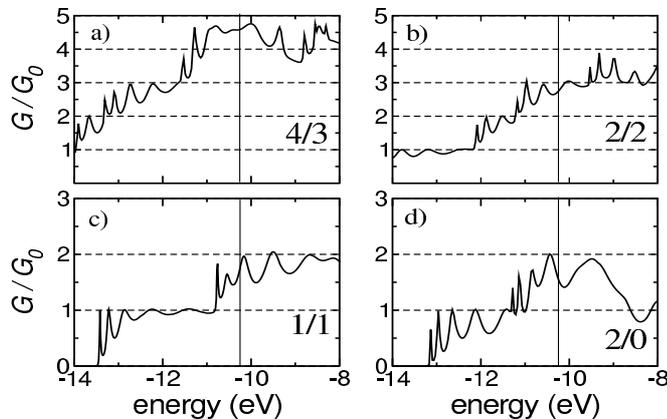


FIG. 9: Calculations of the quantum conductance G as a function of the electron energy for various rod-like NW's along the [110] direction: (a) 4/3, (b) 2/2, (c) 1/1, (d) 2/0 structures. The vertical line indicates the E_F .

The calculated conductance for each of the [110] NW's presented in Fig. 8 is shown in Fig. 9. We can see that the conductance curves presented show oscillations that arise from interference effects inside the contacts. This oscillations are sensitive to the atomic positions so we must consider an average around the value E_F . The calculated conductance for the 4/3 structure, as presented in Fig. 9(a), is $G(E_F) > 4.5 G_0$. Meanwhile, for the 2/2 case it is close to $2.8 G_0$. The last two NW's structures, 1/1 and 2/0, show essentially the same conductance pattern, $G(E_F) \sim 2 G_0$. The last HRTEM image - within the time resolution considered - for NW's formed along the [110] direction is the 2/2 structure, so it is not possible to resolve the final structure. However, the conductance histogram of Fig. 2(d) shows that the last plateau is approximately $1.8 G_0$, indicating that at least one of these

structures must be present in UHV-MCBI experiments.

We might consider that the elongation process will increase the interplanar distance in the $2/2$ structure and bring atoms A_2 and A_4 together until they reach first neighbor distances. Nonetheless the orientation of the stacking is changed to the $[100]$ direction. As it happened for the 732237 structure of section VB, the conductance calculated for this case shows slight decrease compared to the perfect structure (from 2 to $1.5 G_0$).

In the light of the discussion above, we can model the atomic rearrangements in this direction by removing lines of atoms, starting at the $4/3$ structure, which has a conductance $G(E_F) > 4.5 G_0$, down to the $2/2$ that can be associated, aided by the calculations, to the peak at $2.8 G_0$ on Fig. 2(d). Finally, the peak at $2.0 G_0$ is related to either the $1/1$ or $2/0$ structures.

VI. EFFECT OF CARBON IMPURITIES

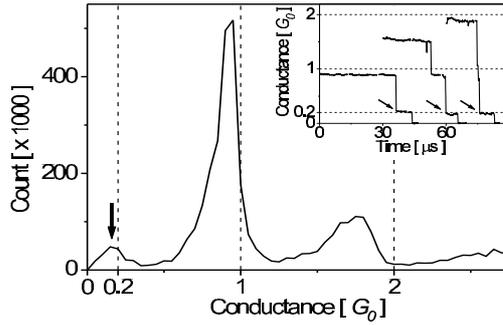


FIG. 10: Conductance histogram of a set of 500 curves measured using the UHV-MCBI after several hours of experiment. The arrow shows the appearance of a peak between 0.1 and $0.2 G_0$ which is not present in the first hours of experiment. Inset: Typical conductance curves; note the existence of plateaus at $G \sim 0.2 G_0$

The statistical correlation between the occurrence of conductance curve profiles and the multiplicity of zone axis has been hitherto described as a property of the Au nanowires.¹² However, the accordance is only observed during the first hours of measurement after the macroscopic wire was fractured inside the MCBI, while the gold surfaces are free of impurities; passed this initial period, contamination occurs even in UHV conditions. That is then evidenced by the appearance of conductance plateaus at values ranging approximately from

0.1 to 0.2 G_0 and whose occurrence increases with time.¹² Similar observations have been reported for NW's seen using UHV scanning tunneling microscopy.³¹ The global histogram and typical experimental conductance curves illustrating this effect are shown in Fig. 10. Likewise, another indication that the MCBJ might be contaminated is the fact that the 1 G_0 plateaus become exceedingly stable and long, suggesting the formation of entire nanowires made of impurity atoms. One of the most probable contaminants is carbon. *Ab initio* calculations³² have shown that the carbon atom naturally occupies a position between two gold atoms in ATC's. Since the presence of carbon cannot be detected by HRTEM images because of its low atomic number,³³ the effect characterized by plateaus at 0.1–0.2 G_0 (Fig. 10) is therefore the only experimental evidence of its presence.

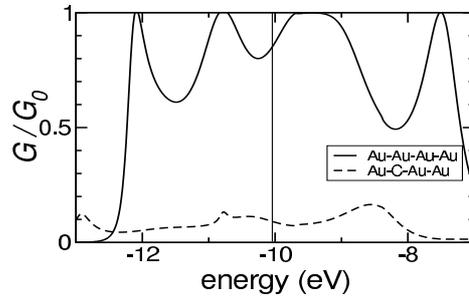


FIG. 11: Theoretical results for the conductance of ATC's as a function of the energy. The solid line corresponds to a pure gold ATC (interatomic distance 2.88Å). The dashed line shows the effect of carbon impurities in the ATC, as depicted in the figure. The Au-C interatomic distance is fixed at 1.8 Å, obtained from *ab initio* calculations.³²

We have used the formalism of section III to address this question. For this purpose, consider the following gold ATC's in the [100] direction: a chain of 2 suspended gold atoms between two [100] tips (Au-Au-Au-Au, four Au atoms forming the narrowest region), as well as the contaminated Au-C-Au-Au chain. The assumed distance separating C and Au atoms is 1.8Å,³² whereas the Au-Au distance is taken to be 2.88Å. Calculations of the conductance produced for the 2 cases are illustrated in Fig. 11. It can be verified that the presence of C atoms in the chain is responsible for decreasing the conductance of the nanocontact considerably from 1 to $\sim 0.1 G_0$, in very good agreement with the experimental results and, moreover, corroborating the assumption that carbon can act as a contaminant of Au NW's after a few hours of measurement.

VII. CONCLUSION

In summary, we have studied experimentally and theoretically the elongation of gold NW's, both from the structural evolution and the quantum conductance behavior. From the experimental point of view, we have used two independent set-ups: an UHV-MCBI operating at room temperature for conductance measurements and HRTEM for real-time imaging of the NW atomic rearrangements.

Gold NW's adopt only three kinds of atomic structures where the elongation direction is parallel to one of the [100], [111] and [110] axis. For each one of these NW types, we have derived the three dimensional structures during different stages of the elongation process, by combining HRTEM images and the Wulff method. Subsequently conductance calculations, based on the extended Hückel theory and the Landauer formalism, were applied to the deduced atomic structures, showing an excellent accordance with the conductance measurements. This approach has provided a consistent correlation between the structural evolution of the three kinds of Au NW's and the conductance behavior in the 0–3 G_0 conductance range.

The EHT, although rather simple, allows us to take into account the atomic arrangement of the nanocontacts and, also it includes the possibility of considering atoms of different species. As an example of its versatility, we have considered carbon impurities on suspended atom chains; the results indicate that they act as a contaminant causing the conductance plateaus to decrease from 1 to 0.1 G_0 . This result agrees extremely well with our conductance data of contaminated Au NW's and, also those from Olesen *et al.*³¹

We have, therefore, thoroughly analyzed the relationship between the structural modifications involved in the elongation of Au nanowires and their transport behavior. The main conclusion that must be drawn from this work is the determinant role of an atomistic description when analyzing the conductance properties of nanoscopic metallic wires.

VIII. ACKNOWLEDGMENTS

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

IX. APPENDIX

This appendix presents the details of the theory, circumvented in section III. When projected onto the basis states $\langle \xi'n' |$ the equation $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ yields the following set of coupled equations for the set of coefficients $\{r_{\alpha\beta}, t_{\alpha,\beta}, C_{\phi,\alpha}\}$:

$$\sum_{n<0} \sum_{\alpha} r_{\alpha\beta} e^{-in\theta_{\alpha}} A_{n'n}^{\xi'\alpha} + \sum_{\phi} C_{\phi\beta} A_{n'0}^{\xi'\phi} + \sum_{n>0} \sum_{\alpha} t_{\alpha\beta} e^{in\theta_{\alpha}} A_{n'n}^{\xi'\alpha} = - \sum_{n<0} e^{in\theta_{\beta}} A_{n'n}^{\xi'\beta} \quad (14)$$

with

$$A_{n'n}^{\xi'\xi} = \langle \xi'n' | H - E | \xi n \rangle \quad (15)$$

$$= H_{n'n}^{\xi'\xi} - E S_{n'n}^{\xi'\xi} . \quad (16)$$

The term $H_{n'n}^{\xi'\xi}$ renders the MO energies of a given unit cell whenever $\xi' = \xi$ and $n' = n$. It also accounts for the hoppingenergies between the nanocontact and the first unit cell of the leads, on both sides, that is, $\langle \phi'n' | H | \alpha n \rangle = W_{0\pm 1}^{\phi\alpha}$. The same idea applies to the overlap terms $S_{n'n}^{\xi'\xi}$. Within the leads we simplify the treatment by taking into account only the coupling between MO's of the same type, which yields $\langle \alpha'n' | H | \alpha n \rangle = h \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{n',n\pm 1}$ and $\langle \alpha'n' | \alpha n \rangle = S_0 \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{n',n\pm 1}$, with h and S_0 being the same for all MO's. This is necessary for obtaining analytical expressions for the dispersion energies of the electrons in the leads, which allows us to consider explicitly only the sites $n = -1, 0, 1$ in (14). Thus the energy dispersion relation is

$$E(\theta_{\alpha}) = \frac{\epsilon_{\alpha} + 2h \cos(\theta_{\alpha})}{1 + 2S_0 \cos(\theta_{\alpha})} \quad (17)$$

and the velocity of the electron mode $v_{\alpha} = dE_{\alpha}/dk_{\alpha}$, with $k_{\alpha} = \theta_{\alpha}/a$ and a is the length of the unit cell. The parameters $h = 4 \text{ eV}$ and $S_0 = 0.15$ were chosen to yield a bandwidth of approximately 8 eV , which is found in bulk Au.

Finally we obtain for the representative sites :

$$n' = -1$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \left\{ (h - ES_0) e^{i2\theta_{\alpha}} + (\epsilon_{\alpha}^{\mathcal{L}} - E) e^{i\theta_{\alpha}} \right\} \delta_{\alpha'}^{\alpha} r_{\alpha\beta} + \sum_{\phi} (W_{-10}^{\alpha'\phi} - ES_{-10}^{\alpha'\phi}) C_{\phi\beta} \\ = - \left\{ (h - ES_0) e^{-i2\theta_{\beta}} + (\epsilon_{\alpha}^{\mathcal{L}} - E) e^{-i\theta_{\beta}} \right\} \delta_{\beta}^{\alpha} , \end{aligned} \quad (18)$$

$n' = 0$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} (W_{0-1}^{\phi\alpha} - ES_{0-1}^{\phi\alpha}) e^{i\theta_{\alpha}} r_{\alpha\beta} + \sum_{\phi} (\epsilon_{\phi} - E) \delta_{\phi}^{\phi} C_{\phi\beta} + \sum_{\alpha} (W_{0-1}^{\phi\alpha} - ES_{0-1}^{\phi\alpha}) e^{i\theta_{\alpha}} t_{\alpha\beta} \\ = - (W_{0-1}^{\phi\beta} - ES_{0-1}^{\phi\beta}) e^{-i\theta_{\beta}} \delta_{\beta}^{\alpha}, \end{aligned} \quad (19)$$

$n' = 1$

$$\sum_{\alpha} \left\{ (h - ES_0) e^{i2\theta_{\alpha}} + (\epsilon_{\alpha}^R - E) e^{i\theta_{\alpha}} \right\} \delta_{\alpha}^{\alpha'} t_{\alpha\beta} + \sum_{\phi} (W_{10}^{\alpha'\phi} - ES_{10}^{\alpha'\phi}) C_{\phi\beta} = 0 \quad (20)$$

- * Author to whom correspondence should be addressed: luis.rego@yale.edu; Present address: Chemistry Department, Yale University, 06526, New Haven, CT, USA
- ¹ H. van Houten and C. W. J. Beenaker, *Physics Today* **49**, No. 7, 22 (1996).
 - ² J.M. Ruitenbeek, in *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.H. Meiwes-Broer, Cluster Series (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
 - ³ U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham and R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
 - ⁴ T.N. Todorov and A.P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2138 (1993).
 - ⁵ L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stolze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
 - ⁶ J.I. Pascual, J. Mendéz, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. Garcia, U. Landman, W.D. Luedtke, E.N. Bagachek and H.-P. Cheng, *Science* **267**, 1793 (1995).
 - ⁷ M. Brandbyge, J. Schiøtz, M.R. Sørensen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, T. Stensgaard and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **52**, 8499 (1995).
 - ⁸ A.M. Bratkovsky, A.P. Sutton and T.N. Todorov, *Phys. Rev. B* **52**, 5036 (1995).
 - ⁹ U. Landman, W.D. Luedtke, B.E. Salisbury and R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett* **77**, 1362 (1996).
 - ¹⁰ S.R. Bahn and K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
 - ¹¹ H. Häkkinen, R.N. Barnett and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
 - ¹² V. Rodrigues, T. Fuhrer and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
 - ¹³ H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
 - ¹⁴ S.P. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M. Kinoshita, D.G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry* (Holt, Rinehart and Winston INC., New York, 1972).
 - ¹⁵ E.G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998); *ibidem* **60**, 6028 (1999).

- ¹⁶ Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- ¹⁷ L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, edited by P.W. Hawkes, (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- ¹⁸ D. Ugarte, *Nature (London)* **359**, 707 (1992); D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 99 (1993).
- ¹⁹ V. Rodrigues, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1999; V. Rodrigues and D. Ugarte, *Rev. Sci. Instrum.*, submitted.
- ²⁰ K. Hansen and S.K. Nielsen, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- ²¹ For a numerical implementation of the method: G.A. Landrum and W.V. Glassy, *The YAhMOP project*, <http://yaehmop.sourceforge.net>.
- ²² E.Z. da Silva, A.J.R. da Silva and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- ²³ D.K. Ferry and S.M. Goodnick, *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- ²⁴ M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- ²⁵ L.D. Marks, *Rep. Progr. Phys.* **57**, 603 (1994).
- ²⁶ V. Rodrigues, J. Bettini, A.R. Rocha, L.G.C. Rego and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- ²⁷ V. Rodrigues and D. Ugarte, *Appl. Phys. Lett.*, submitted.
- ²⁸ G. Rubio, N. Agrait and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- ²⁹ U. Durig, in *Nanowires*, Vol. 340, pp. 275, *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, edited by P.A. Serena and N. Garcia (Kluwer, Amsterdam 1996).
- ³⁰ D. Galvão, S. Dantas and P.Z. Coura, unpublished.
- ³¹ L. Olesen, K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, in *Nanowires*, Vol. 340, pp. 191, *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, edited by P.A. Serena and N. Garcia (Kluwer, Amsterdam 1996).
- ³² S.B. Legoas, D. Galvão, V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 76105 (2002).
- ³³ H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (2001).

3.3.2 Prata

A grande maioria dos resultados apresentados na literatura sobre propriedades tanto estruturais quanto de transporte de nanofios metálicos diz respeito ao ouro. Em boa parte, a razão para tal, é a alta ductilidade e o fato deste material não sofrer oxidação, o que o torna fácil de manusear experimentalmente. Existem alguns resultados estruturais e de transporte, tanto experimentais quanto teóricos para outros materiais como alumínio [34, 35] e platina [36].

As propriedades dos nanofios de ouro são associadas à construção de Wulff e conseqüentemente à energia de superfície [21]. É interessante observar então, os efeitos que as propriedades de superfície tem sobre as propriedades dos NW. Neste sentido a prata se apresenta como um candidato ideal para a comparação com os efeitos observados no ouro. A prata é um metal fcc e monovalente cujo elétron de valência, como no caso do ouro, está presente na camada s. Além disso o parâmetro de rede da prata e do ouro são muito parecidos. Por outro lado a faceta de mínima energia superficial é diferente, sendo esta a [100] para a prata e a [111] no caso do ouro.

Recentemente dois trabalhos publicados na *Physical Review Letters* [37, 38] apresentaram resultados que sugerem, de maneira indireta, que a prata não apresenta cadeias monoatômicas. O que se observa, no entanto, é que estas cadeias estão presentes neste metal conforme apresentado nas medidas diretas de HRTEM e pelo surgimento do pico $G = 1 G_0$ no experimento de condutância [39, 40], o qual está associado a cadeias monoatômicas. Esta refutação dos resultados anteriores mostra a importância de um sistema operando em ultra-alto vácuo.

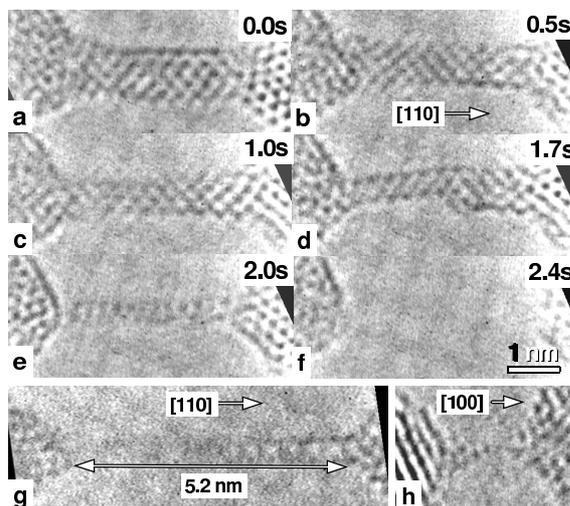


Figura 3.9: a-f) Micrografias de resolução atômica mostrando a elongação e estreitamento de um nanofio de prata tipo tarugo; g) imagens de alta resolução da alta razão de aspecto dos NW's (espessura ~ 0.4 nm e comprimento ~ 5 nm); h) micrografia de alta resolução de uma cadeia monoatômica de prata.

As imagens de microscopia mostradas nas figuras 3.9a-f representam a evolução de um NW de prata orientado na direção $[110]$. A figura 3.9g mostra a alta razão de aspecto destas estruturas e finalmente a figura 3.9h demonstra a existência de cadeias monoatômicas na prata, resultado este que refuta a hipótese de Smit *et al* [37] e de Bahn e Jacobsen [38].

Podemos utilizar a construção de Wulff que para o caso da prata, está exibida na figura 3.10a e as imagens de HRTEM para propor as estruturas tridimensionais dos nanofios. Nas figuras 3.10b-f podemos observar as estruturas propostas para a evolução do nanofio de prata na direção $[110]$. Contudo, a imagem 3.9e por ser uma projeção, não permite que seja feita a atribuição direta da estrutura; duas estruturas podem representar a micrografia: figuras 3.10e e 3.10f. As demais estruturas podem ser associadas às imagens de microscopia: 11/8, figura 3.9b; 4/3, figura 3.9c e 4/1, figura 3.9d.

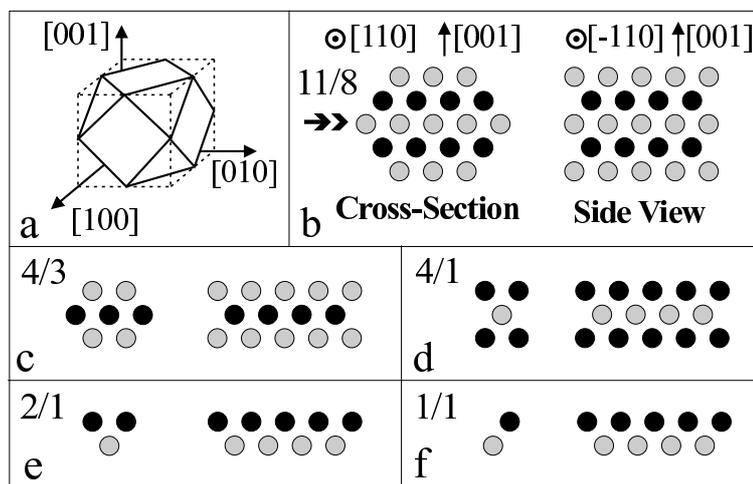


Figura 3.10: a) Aplicação da construção de Wulff [32] para determinar a forma de nanopartículas de prata. b-f) Esquema dos possíveis arranjos para nanofios de prata tipo tarugo onde mostramos a seção transversal bem como a visão lateral.

Podemos utilizar as estruturas propostas na figura 3.10 bem como a estrutura de uma cadeia monoatômica na direção $[100]$, para calcular teoricamente a condutância. Os resultados são apresentados na figura 3.11. A figura 3.11a mostra que a cadeia monoatômica, como no caso do ouro apresenta condutância $G = 1 G_0$. As demais estruturas apresentam condutância $2G_0$ para a estrutura nomeada 1/1 (figura 3.11b), $2.4G_0$ para a estrutura 2/1 (figura 3.11c) e $\sim 3.8 G_0$ para a estrutura 4/3.

O resultado experimental para o histograma global mostra a existência de três picos conforme pode ser observado na figura 3.12.

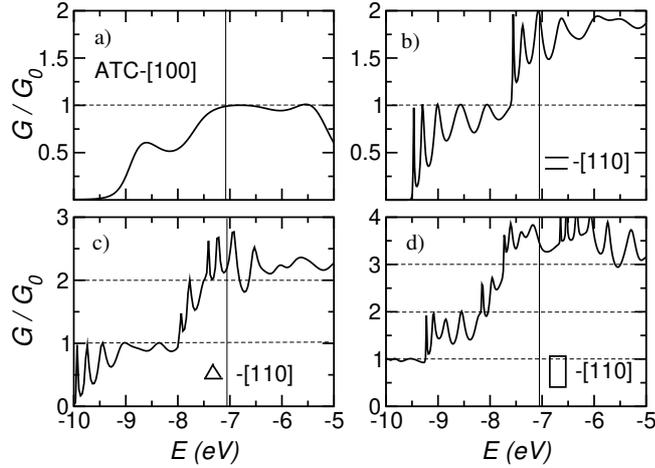


Figura 3.11: Cálculos teóricos da condutância G em função da energia dos elétrons para diferentes morfologias dos nanofios: ATC de dois átomos na direção $[100]$; $1/1$ (b), $2/1$ (c) e $4/1$ (d) tarugos ao longo da direção $[110]$. A condutância está atribuída em unidades de G_0 e a linha vertical indica o nível de Fermi.

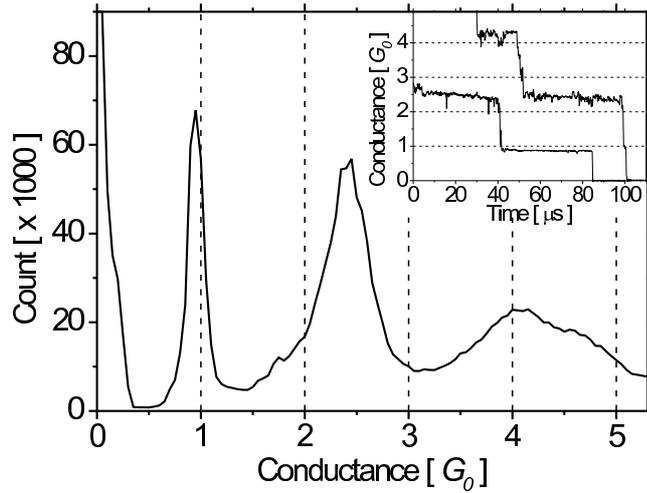


Figura 3.12: Histograma global da condutância de NW de prata. As principais características são os picos localizados em $1 G_0$, $2.4 G_0$ e $4 G_0$. Inset: Curvas de condutância típicas.

Cada um dos valores calculados da condutância, exceto para a estrutura $1/1$, pode ser associado a um dos picos existentes no histograma relacionando de maneira direta à condutância com a respectiva estrutura. A estrutura $1/1$ não possui um pico associado o que nos leva à conclusão de que esta estrutura é pouco provável nos experimentos.

Estes resultados mostram que a metodologia apresentada não só é capaz de explicar, qualitativamente, os resultados obtidos, como também é capaz de evidenciar estruturas que são pouco observadas nos experimentos. Mostramos novamente, que a orientação cristalográfica

e o arranjo dos átomos na estrutura deve ser levada em conta quando tratamos sistemas nanoscópicos.

Apresentamos a seguir trabalho publicado na Physical Review B (Brief Reports) com aplicações da nossa metodologia para nanofios de prata. Os resultados experimentais mostram claramente as diferenças morfológicas dos fios induzidas por diferentes propriedades superficiais.

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

V. Rodrigues,^{1,2} J. Bettini,¹ A. R. Rocha,^{1,2} L. G. C. Rego,¹ and D. Ugarte^{1,*}

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

²Instituto 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 nanowires¹ (NW's) has been controversial, because its discrete nature has been either attributed to electron channels^{2,3} or to structural rearrangements.⁴ 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,⁵ 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.⁶

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).⁷ Subsequently, a broader correlation between atomic structure and conductance has been derived for Au NW's,⁸ where a simple extension of the Wulff construction⁹ 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.⁹

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.^{3,8} 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.¹⁰ It must be emphasized that the higher reactivity of silver has hindered detailed studies of quantum conductance (QC) in such systems.¹¹

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,¹² 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.^{8,13} 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,¹⁴ 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.^{7,8,12,13,15–18} 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 junction¹⁹ operating in ultra-high-vacuum²⁰ (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 $\Delta G/G \sim 10^{-4}$.

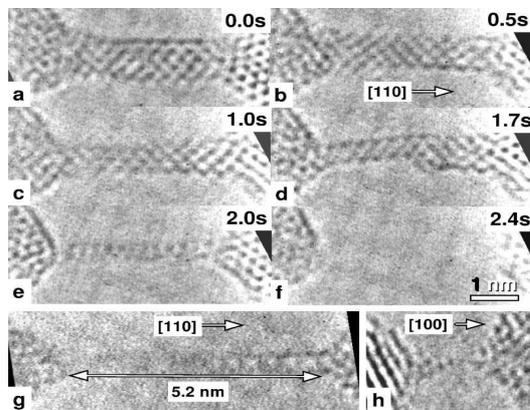


FIG. 1. (a)–(f) Atomic resolution micrographs showing the elongation and thinning of a rodlike silver nanowire (see text for explanations); (g) HRTEM image of a high aspect-ratio pillarlike NW (width ~ 0.4 nm and length ~ 5 nm); (h) HRTEM micrograph of silver suspended atom chain. Atomic positions appear 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.^{7,8,12,13,17} 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 ~ 0.8 nm, Fig. 1(a)], losing sequentially one atomic plane at a time to attain a three-layer thickness [~ 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 (~ 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 [~ 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)–1(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 ~ 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.^{8,13,17,18} In fact, they are only seen

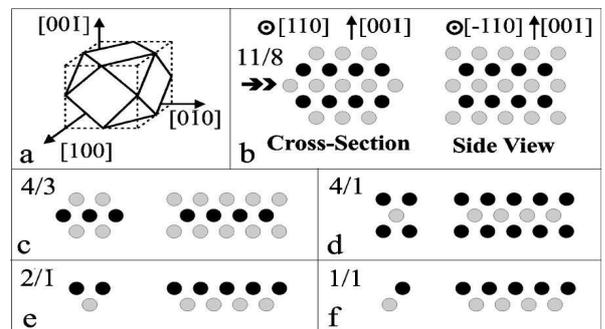


FIG. 2. (a) Application of the Wulff construction (Ref. 9) to determine the shape of silver nanoparticles. (b)–(f) Scheme of possible atomic arrangements for rodlike Ag NW's; we show the NW cross sections and also, the side views [observed along the horizontal arrow in (b)].

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.^{7,8,17,18,21} 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 construction⁹ 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.⁸ 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)].²² 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 defocus¹⁴ 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

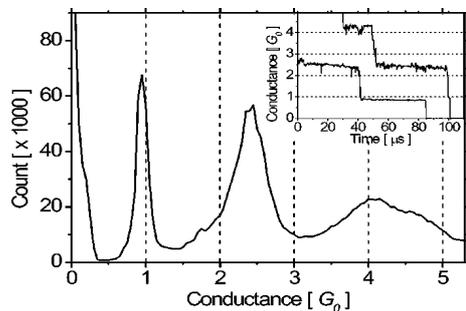


FIG. 3. Global histogram of conductance from Ag NW's. The main features are the peaks located at $1 G_0$, $2.4 G_0$, and $4 G_0$. Inset: Typical conductance curves; note the plateaus connected by abrupt jumps.

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.*²³ 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 histogram¹) 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.¹ In the first place, the $1 G_0$ peak is not the dominant one,^{1,8} 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 histograms¹) 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

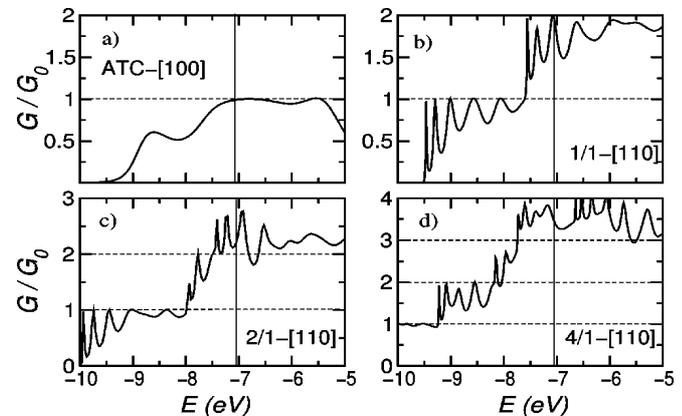


FIG. 4. Theoretical calculations of the quantum conductance G as a function of the electron energy for different Ag NW morphologies: (a) two-atoms long ATC in the [100] direction; $1/1$ (b), $2/1$ (c), and $4/1$ (d) rodlike structures along the [110] direction. The conductance is plotted in units of 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 Kirczenow²⁴ that is based on the extended Hückel theory, the latter being employed to obtain the molecular orbitals (MO's) of the Ag NW's.²⁵ 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.¹ A description of the procedure has been presented elsewhere.²⁶ 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)].^{7,8} 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

- ¹J.M. van Ruitenbeek, in *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.-H. Meiwes-Broer, Cluster Physics (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- ²L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, and J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251 (1994).
- ³J.M. Krams, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, and L.J. de Jongh, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- ⁴J.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).
- ⁵U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, and R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- ⁶G. Rubio, N. Agrait, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- ⁷H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- ⁸V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- ⁹L.D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- ¹⁰S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- ¹¹J.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).
- ¹²Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- ¹³V. Rodrigues and D. Ugarte, *Eur. Phys. J. D* **16**, 395 (2001).
- ¹⁴D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum, New York, 1996), p. 465.
- ¹⁵Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, and R. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106105 (2001).
- ¹⁶Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- ¹⁷V. Rodrigues and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073 405 (2001).
- ¹⁸V. Rodrigues and D. Ugarte (unpublished).
- ¹⁹C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992).
- ²⁰V. Rodrigues, Master thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1999; V. Rodrigues and D. Ugarte (unpublished).
- ²¹A.I. Yanson G.R. Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agrait, and J.M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- ²²B.D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, and J.-P. Borel, *Phys. Rev. B* **43**, 3906 (1991).
- ²³B.H. Hong, S.C. Bae, C.W. Lee, S. Jeong, and K.S. Kim, *Science* **294**, 348 (2001).
- ²⁴E.G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10 911 (1998); *ibid.* **60**, 6028 (1999).
- ²⁵J.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>
- ²⁶L.G.C. Rego, A.R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte (unpublished).

Conclusão Geral

Os resultados apresentados no Capítulo 2 mostram que defeitos posicionados tanto dentro quanto na região do gás bidimensional de elétrons em heteroestruturas de semicondutores gera alterações significativas no padrão de condutância. Os resultados teóricos obtidos estão em concordância com os dados experimentais apresentados na literatura.

Mostramos também que a influência do defeito sobre a condutância está relacionada a sua posição na heteroestrutura. Isto porque a região de depleção dada pelo defeito terá maior influência sobre os patamares de condutância quanto maior for a densidade eletrônica no ponto para o modo de propagação em questão que por sua vez está conectado ao canal de propagação e à densidade eletrônica em diferentes energias dos portadores. Desta maneira, a variação da posição do defeito dentro da estrutura serve como uma sonda para a intensidade da função de onda. Esta propriedade foi mostrada para o estado ligado e para o *gap* no caso de um ponto quântico aberto.

No capítulo 3, desenvolvemos uma metodologia atomística para o tratamento do fenômeno de transporte em estruturas metálicas nanoscópicas. Em particular, estávamos interessados no estudo dos efeitos estruturais na quantização da condutância em fios de ouro. A metodologia desenvolvida mostrou excelente concordância com os resultados experimentais tanto para o caso do ouro quanto da prata.

A metodologia se mostrou capaz de correlacionar, de maneira consistente, diferentes estruturas cristalinas dos nanofios com os valores de condutância medidos nos experimentos. Além disso, para o caso da prata, observamos que, utilizando os cálculos teóricos, fomos capazes de determinar estruturas pouco prováveis nos experimentos cuja ausência não poderia ser determinada mediante simples análise das imagens de microscopia.

Este trabalho mostra tanto a importância do arranjo cristalino nas propriedades de transporte, quanto a necessidade de tratar o problema de sistemas nanoscópicos utilizando diferentes técnicas e tratamentos a fim de determinar todas as suas características.

É interessante observar que um modelo de elétron livre em uma estrutura tipo guia-de-onda produz uma condutância quantizada em números inteiros do quantum de condutância. Isto se observa no caso dos semicondutores. Nos metais, no entanto, os valores discretos da

condutância nem sempre correspondem a números inteiros de G_0 . Isto reflete o fato de, nos metais, a estrutura possuir poucos átomos, questionando a validade de uma descrição tipo elétron livre.

Vimos também tanto no caso de semicondutores quanto no de metais (átomos de carbono) que "defeitos" atuam como centros espalhadores diminuindo a condutância.

Apesar da teoria de Hückel estendida não ser capaz de incluir efeitos magnéticos, podemos utilizar cálculos *ab initio* com uma base de orbitais atômicos para obter os orbitais moleculares e o Hamiltoniano de um sistema que apresenta efeitos magnéticos e em seguida aplicar o modelo de transporte apresentado. Este procedimento permitirá o estudo das propriedades de transporte de materiais como o cobalto e o paládio e a possível observação de polarização de spin da corrente. Esta é uma das direções possíveis de continuidade destes trabalhos.

Bibliografia

- [1] B. J. van Hees, H. van Houten, C. W. J. Beenaker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel e C. T. Foxon, *Physical Review Letters*, **60**, 848 (1988).
- [2] 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, *Journal of Physics C*, **21**, L209 (1988).
- [3] *para uma revisão veja* C.W.J. Beenakker e H. van Houten, *Solid State Physics*, bf 44, 11 (1991).
- [4] J. A. Nixon, J. H. Davies e H. U. Baranger, *Supperlattices and Microstructures*, **9**, 187 (1991).
- [5] M. A. Topinka, B. J. LeRoy, S. E. J. Shaw, E. J. Heller, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski e A. C. Gossard, *Science*, **289**, 2323 (2000).
- [6] J.A. Brum, *Physical Review B*, **43**, 12082, (1991).
- [7] A. Yacoby, H.L. Stormer, N.S. Wingreen, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin e K.W. West, *Physical Review Letters*, **77**, 4612, (1996).
- [8] R. de Picciotto, H.L. Stormer, A. Yacoby, L.N. Pfeiffer, K.W. Baldwin e K.W. West, *Physical Review Letters*, **85**, 1730 (2000).
- [9] J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper e J. M. van Ruitenbeek, *Physical Review B*, **48**, 14721 (1993).
- [10] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García e Vu Thien Binh, *Physical Review Letters*, **71**, 1852 (1993).
- [11] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen e J. K. Nørskov, *Physical Review Letters*, **72**, 2251 (1994).
- [12] H. Onishi, Y Kondo e K. Takayanagi, *Nature (London)*, **395**, 780 (1998).

- [13] Y. Kondo e K. Takayanagi, *Science*, **289**, 606 (2000).
- [14] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso e F. D. Di Tolla, *Science*, **291**, 288 (2001).
- [15] V. Rodrigues e D. Ugarte, *Physical Review B*, **63**, 73405 (2000).
- [16] Sérgio B. Legoas, Douglas S. Galvao, Varlei Rodrigues e Daniel Ugarte, *Physical Review Letters*, **88**, 076105 (2002).
- [17] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisum, I. K. Yanson e L. J. de Jongh, *Nature (London)*, **375**, 767 (1995).
- [18] J. M. Krans, C. J. Muller, N. van der Post, F. R. Postma, A. P. Sutton, T. N. Todorov e J. M. van Ruitenbeek, *Physical Review Letters*, **74**, 2251 (1994).
- [19] G. Rubio, N. Agraït e S. Vieira, *Physical Review Letters*, **76**, 2302 (1996).
- [20] V. Rodrigues e D. Ugarte, *Reviews of Science Instrumentation*, submetido.
- [21] Varlei Rodrigues, Tobias Fuhrer e Daniel Ugarte, *Physical Review Letters*, **85**, 4124 (2000).
- [22] Y Kondo e K. Takayanagi, *Physical Review Letters*, **79**, 3455, (1997).
- [23] E. Z. da Silva, and A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Physical Review Letters*, **87**, 256102 (2001).
- [24] S.P. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M. Kinoshita e D.G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart e Winston INC., New York (1972).
- [25] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer e S. Pinhas, *Physical Review B*, **31**, 6207 (1985).
- [26] G. Bastard, J. A. Brum e R. Ferreira, *Solid State Physics*, **44**, 229, (1991).
- [27] D. K. Ferry e S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronics, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [28] M. Brandbyge, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard e F. Besenbacher, *Physical Review B*, **52**, 8499 (1995).
- [29] H. Häkkinen, R. N. Barnett e U. Landman, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8814 (1999).

- [30] E.G. Emberly e G. Kirczenow, *Physical Review B*, **58**, 10911 (1998).
- [31] E.G. Emberly e G. Kirczenow, *Physical Review B*, **60**, 6028 (1999).
- [32] L. D. Marks, *Reports of Progress in Physics*, **57**, 603 (1994).
- [33] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues e D. Ugarte, *Physical Review B*, submetido.
- [34] E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuenvas, A. L. Yeyati, B. Ludolph, A. Martín-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek e Cristián Urbina, *Nature (London)*, **394**, 154 (1998).
- [35] E. Scheer and P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina e M. H. Devoret, *Physical Review Letters*, **78**, 3535 (1997).
- [36] V. Rodrigues e D. Ugarte, *Applied Physics Letters*, submetido.
- [37] R. H. M. Smit, Untiedt, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, *Physical Review Letters*, **87**, 266102 (2001).
- [38] S.R. Bahn e K.W. Jacobsen, *Physical Review Letters*, **87**, 2661201 (2001).
- [39] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego e D. Ugarte, *Physical Review B*, **65**, 153402 (2002).
- [40] V. Rodrigues, J. Bettini e D. Ugarte, *Physical Review Letters*, comentário sobre [37], submetido.