

Нелинейные циклические транспортные явления в медных точечных контактах

Г.В. Камарчук¹, А.П. Поспелов², А.В. Савицкий¹, Л.В. Коваль²

¹*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kamarchuk@ilt.kharkov.ua*

²*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина*

Статья поступила в редакцию 16 июня 2014 г., опубликована онлайн 21 августа 2014 г.

Метод регистрации вольт-амперной характеристики использован для изучения процессов, протекающих на поверхности канала проводимости точечного контакта. Впервые исследованы транспортные характеристики точечного контакта в жидкой среде. Выявлены и изучены токовые состояния канала проводимости, соответствующие обратимому, переходному и необратимому режимам переноса заряда в точечном контакте. В необратимой области напряжений смещения на контакте наблюдается известный циклический эффект электрохимической коммутации, который управляет ростом и растворением дендритных точечных контактов на месте исследуемого образца. При этом электрическое сопротивление точечно-контактной структуры меняется во времени, проходя стадии увеличения, уменьшения и стабилизации. В дальнейшем указанные стадии процесса многократно повторяются, отражая цикличность изменения физико-химических свойств исследуемого объекта. На вольт-амперной характеристике точечного контакта проявляется ступенчатая структура, обусловленная оболочечным эффектом. На основе полученных зависимостей построены гистограммы проводимости медных точечных контактов, самопроизвольно формирующихся в электрическом поле под управлением оболочечного эффекта. Показано наличие преимущественных токовых состояний канала проводимости, свидетельствующее о квантовом характере изменения проводимости в процессе образования дендритных точечных контактов.

Метод реєстрації вольт-амперної характеристики використано для вивчення процесів, що мають місце на поверхні каналу провідності точкового контакту. Вперше досліджено транспортні характеристики точкового контакту в рідкому середовищі. Виявлено та вивчено струмові стани каналу провідності, які відповідають оборотному, перехідному та необоротному режимам переносу заряду в точковому контакті. В необоротній області напруг зміщення на контакті спостерігається відомий циклічний ефект електрохімічної комутації, який керує ростом та розчиненням дендритних точкових контактів на місці зразка, що досліджується. При цьому електричний опір точково-контактної структури змінюється в часі, проходячи стадії зростання, зменшення та стабілізації. В подальшому зазначені стадії процесу багаторазово повторюються, відбиваючи циклічність зміни фізико-хімічних властивостей досліджуваного зразка. На вольт-амперній характеристиці точкового контакту проявляється сідчаста структура, яка обумовлена оболочковим ефектом. На основі отриманих залежностей побудовано гістограми провідності мідних точкових контактів, які довільно формуються в електричному полі під управлінням оболочкового ефекту. Показано наявність переважних струмових станів каналу провідності, що свідчить про квантовий характер зміни провідності в процесі створення дендритних точкових контактів.

PACS: 73.40.Jn Контакты металл-металл;
73.63.Nm Квантовые проволоки;
81.07.Lk Наноконтакты;
84.37.+q Измерения электрических переменных (в том числе напряжения, тока, сопротивления, емкости, индуктивности, импеданса, проводимости и т.д.).

Ключевые слова: точечный контакт, вольт-амперная характеристика, токовое состояние, электрохимический синтез, дендрит, оболочечный эффект.

Введение

Точечный контакт — хорошо известный нанообъект, который демонстрирует оригинальные физические свойства и может служить в качестве современного научно-исследовательского и технологического инструмента. Примером наиболее яркого применения точечных контактов является микроконтактная спектроскопия Янсона [1]. При температурах жидкого гелия электрический ток, текущий в контактном канале, содержит неравновесный вклад, который появляется в результате электрон-фононного взаимодействия. Функция неравновесного распределения электронов по энергии в окрестности контакта состоит из двух частей, сформированных из неискаженной поверхности Ферми (т.е. равновесной функции распределения электронов при температуре $T = 0$), сдвинутых относительно друг друга на величину eV по энергии, где e — заряд электрона, V — напряжение, приложенное к контакту [2]. Эта разница по энергии является энергетическим зондом, посредством которого микроконтактная спектроскопия Янсона реализует возможность детектирования фононов и других квазичастичных возбуждений в твердых телах [3,4].

Другим характерным физическим свойством точечных контактов является распределение потенциала. При протекании тока в контакте падение потенциала сосредоточено в области контактного сужения [2]. Это означает, что сопротивление данной малой области определяет сопротивление всей системы «массивный электрод–точечный контакт–массивный электрод», называемое сопротивлением сужения. Как следствие, взаимодействие массивных электродов, формирующих точечный контакт, и токоподводящих проводов с газовым окружением не дает вклада в сопротивление точечного контакта и не регистрируется. Только взаимодействие газа с областью точечно-контактного сужения, определяемой поперечным сечением проводящего канала, дает вклад в изменение сопротивления всей системы. В этом случае необходимо всего несколько атомов газа, способных прореагировать с материалом области сужения, чтобы вызвать заметные изменения электропроводности контакта. Это свойство — основа микроконтактного газочувствительного эффекта, который проявляется при комнатных температурах и заключается в изменении электропроводности точечных контактов на два–три порядка величины под действием малых концентраций газов (порядка единиц ppm и меньше) [5,6].

Одним из перспективных направлений исследований и применения точечных контактов является постановка экспериментов в жидкой проводящей среде при комнатной температуре. В ряде работ изучался квантовый транспорт в точечных контактах и нанопроводах, полученных по классической электрохимической техно-

логии путем осаждения металла или его растворения [7–11]. Было показано, что такие объекты характеризуются квантованием электропроводности. Эффект проявляется в ступенеобразной форме зависимости электропроводности от поперечного сечения образующегося канала проводимости. Благодаря высокой чувствительности квантованной электропроводности к состоянию границы раздела фаз изучавшихся объектов они проявляли способность к детектированию компонентов веществ, растворенных в электролите [12]. Исследованные точечные контакты и нанопровода создавались на базе применения классических приемов электрохимического синтеза, который заключался в использовании двух- или трехэлектродных ячеек [11]. Обязательным элементом структуры этих ячеек является то, что катод и анод находятся на определенном расстоянии друг от друга и разделены слоем электролита. Во всех рассмотренных исследованиях не принималось во внимание одно из ключевых свойств точечного контакта: способность концентрировать электрическое поле в канале проводимости благодаря характерному распределению потенциала.

Специфическое распределение потенциала в точечном контакте — серьезная предпосылка для использования и исследования этого нанообъекта в качестве нового типа электрохимического нанoeлектродного элемента. Действительно, точечный контакт может служить в качестве наноструктурного инструмента для управления химическими процессами на наномасштабном уровне благодаря распределению потенциала в области контактного сужения [13]. Проводящий канал точечного контакта, погруженный в электролит, трансформируется в наноструктурный протяженный электрохимический элемент [14].

Протяженный элемент — новый тип электрохимической электродной системы, способной обеспечить электрохимический синтез широкого спектра структур, образцов и функциональных материалов. В отличие от традиционной электрохимической электродной системы, состоящей, как минимум, из двух отдельных электродов, не имеющих прямого канала электронной проводимости, данный элемент представляет собой монокристаллический проводник и характеризуется монотонным распределением потенциала вдоль продольной оси. В качестве макроскопической модели протяженного элемента может выступать любой металлический провод, погруженный в электролит [15]. Главным условием для его функционирования является обеспечение на противоположных концах образца разности потенциалов, обеспечивающей начало протекания электрохимических процессов.

В случае точечно-контактной наноструктуры в качестве протяженного элемента выступает ее канал проводимости. За счет концентрации электрического поля при протекании тока в контакте на концах канала про-

водимости достигаются разности потенциалов, достаточные для управления электрохимическими процессами в системах с различными физико-химическими свойствами. Такой режим может осуществляться как в жидких, так и в твердых электролитах. Целью данной работы было исследование электрического транспорта в точечном контакте в условиях взаимодействия с жидкой средой.

Методика эксперимента

В работе исследованы медные точечные контакты. В качестве электродов для получения точечных контактов использован металлический провод, заостренный в форме иглы, и металлическая пластина в форме круга или прямоугольника. Для электродов в форме иглы использовали отрезки провода длиной 1,0–1,5 см и диаметром 0,1–0,2 мм. Размеры пластинчатых электродов составляли примерно 1,0×1,0×0,1 см. Точечные контакты создавали по технологии «игла–наковальня» с использованием стандартных операций химической обработки материалов [3,4]. Медные провода и пластинчатые электроды, обезжиривались в растворе, содержащем NaOH, Na₂CO₃ и Na₃PO₄, и подвергались химическому травлению в смеси следующего состава: HNO₃ — 400 г/дм³, H₂SO₄ — 500 г/дм³ и NaCl — 70 г/дм³ для удаления оксидов с металлической поверхности. После этого электроды полировались, а иглы заострялись посредством электрохимической размерной обработки в растворе (85%) H₃PO₄. Образцы промывали в дистиллированной воде, затем в спирте и высушивали после каждой отдельной процедуры. Во время процесса электрохимической полировки форму и состояние поверхности иглы проверяли и контролировали с помощью микроскопа.

Для получения точечных контактов использовано специальное устройство, изготовленное согласно [16]. Оно обеспечивало возможность прецизионной регулировки расстояния между электродами. Игольчатый электрод монтировали в устройство через пружинное соединение, чтобы уменьшить вероятность возможного разрушения контакта вследствие механических вибраций. Во время исследований медные точечные контакты были погружены в бидистиллированную воду. Капли воды помещали в область контакта между острием иглы и наковальней с помощью капилляра или шприца. Общая схема расположения экспериментальных объектов изображена на рис. 1. Чтобы исключить влияние токоподводящих проводов, создававшиеся контакты подключали к соответствующей измерительной схеме по четырехзондовой методике. Измерения выполнены на оригинальном микроконтактном спектрометре, разработанном в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина.

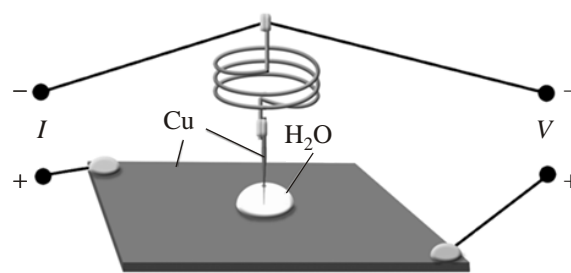


Рис. 1. Схема создания медных точечных контактов «игла–наковальня» для исследования в жидкой среде.

Базовым инструментом для исследования свойств точечных контактов является вольт-амперная характеристика (ВАХ) точечного контакта, которая может содержать нелинейные вклады, связанные с широким спектром процессов как внутри канала проводимости, так и на его поверхности. Поэтому для достижения цели поставленной задачи была проведена регистрация ВАХ в широком интервале сопротивлений контактов, диапазонов развертки тока и времени проведения эксперимента. Насколько нам известно, до сих пор ВАХ точечного контакта с прямой проводимостью в жидкой среде при комнатной температуре не изучали.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В проведенных экспериментах поверхность канала проводимости точечного контакта была погружена в бидистиллированную воду. Выбор бидистиллированной воды обусловлен желанием рассмотреть поведение точечного контакта в жидкой среде, которая близка к предельному случаю электролита с минимальной концентрацией действующего вещества. Несмотря на крайне низкую проводимость бидистиллированной воды, на катодном и анодном участках наноразмерного протяженного элемента, возникающего на канале проводимости точечного контакта, наблюдалось протекание электрохимических процессов. Такое поведение можно объяснить, прежде всего, сопряженными между собой размерным и термодинамическим факторами морфологии точечно-контактной наноструктуры. Размерный фактор выражается в том, что протяженность участка ионной проводимости крайне незначительна ввиду малой длины L канала проводимости точечного контакта. Например, исходя из теории микроконтактной спектроскопии Янсона [2] и экспериментальной практики, можно считать, что для нетепловых режимов протекания тока в контакте неравенство $L \gg d$, где d — диаметр контакта, выполняется уже при соотношении $L \approx (5-10)d$ [17,18]. Таким образом, поскольку для точечного контакта Cu–Cu сопротивлением $R_0 = 10$ Ом оценочное значение диаметра составляет ~ 10 нм [5], то протяженность участка ионной проводимости может быть порядка 50 нм. В этом случае оценка прилегающего к

поверхности канала объема электролита, в котором происходит ионный транспорт, дает величину около $3,0 \cdot 10^{-17}$ мл. В то же время известно [19], что в контакте с водой в результате процесса гидратации часть поверхностных ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, переходит в раствор. Этот процесс имеет затухающий характер, поскольку образующийся на границе раздела фаз двойной электрический слой все в большей мере тормозит выход ионов из решетки. Если допустить, что активная поверхность металла, взаимодействующего с жидкой фазой, составляет около 1% от общей поверхности, то, с учетом параметров кристаллической решетки меди, концентрация ионов меди в растворе в момент контакта с каналом проводимости могла бы превзойти предел растворимости любой соли [20]. Однако этого не происходит ввиду, с одной стороны, торможения процесса выхода ионов из решетки на границе раздела фаз и, с другой стороны, за счет диффузии ионов в глубь раствора. Это свидетельствует о том, что в действительности исследуемой средой, контактирующей с поверхностью канала проводимости точечного контакта, является не деионизированная вода, а раствор электролита, содержащий ионы меди. Некоторая равновесная величина концентрации этих ионов будет определять потенциал соответствующего медного электрода. При отсутствии смещения, подаваемого на канал проводимости точечного контакта, этот потенциал имеет неизменное значение по всей длине канала. При пропускании через канал проводимости определенного тока на границе раздела фаз возникают два участка: катодный, со стороны отрицательного полюса источника напряжения, и анодный, с противоположной стороны. Таким образом, при любых, отличных от нуля смещениях на катодной стороне будут проходить процессы восстановления ионов меди и формирования кристаллической решетки, на анодной стороне — процессы растворения канала до полного прерывания прямой проводимости. Любое увеличение сопротивления точечного контакта, в том числе и вызванное растворением канала проводимости, должно регистрироваться на ВАХ контакта в виде нарушения линейности и соответствующего изменения угла наклона графической зависимости.

Исследования, проведенные на более чем 40 образцах, подтвердили обоснованность ожидаемого поведения ВАХ точечных контактов в жидкой среде. На рис. 2 представлена зависимость тока I , протекающего через контакт, расположенный в бидистиллированной воде, от падения напряжения V . Измерения выполнены в условиях развертки тока с постоянной скоростью. Интервал между измерениями соседних точек составлял 100 мс.

Как следует из графика 1 на рис. 2, на начальном этапе развертки тока через точечный контакт наблюда-

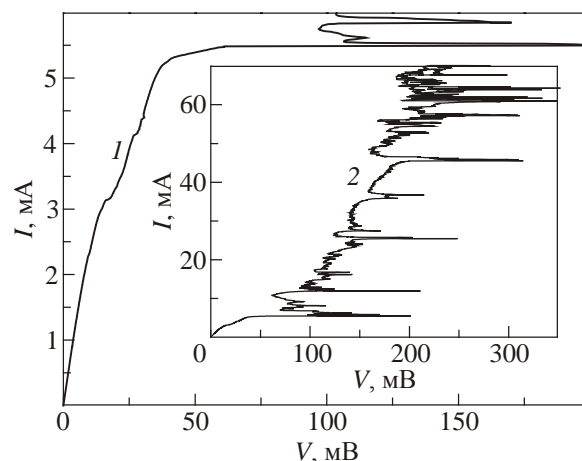


Рис. 2. Типичная вольт-амперная характеристика медного точечного контакта в жидкой среде. 1 – начальная часть графика ВАХ (2), представленного на вставке. $R_0 = 3,7$ Ом, I — ток, V — напряжение.

ется линейная зависимость ВАХ, соответствующая закону Ома. В этом случае можно говорить о прямой проводимости точечного контакта, отсутствии теплового нагрева области контакта и проявлении химических реакций в околоконтактной области. Начиная с некоторого значения напряжения, которое варьировалось для различных контактов в пределах 8–70 мВ, наблюдается отклонение от линейной зависимости. Поведение ВАХ в этой области носит немонотонный характер, хорошо проявляющийся на графике 1. В основе процессов, приводящих к такому ходу зависимости $I(V)$, могут лежать нагрев материала контакта, изменение сопротивления контакта в результате механической нестабильности последнего и проявление электрохимических процессов, инициированных протеканием тока через контакт.

При дальнейшей развертке тока через контакт наблюдается значительное увеличение напряжения смещения на контакте и переход к стадии циклического изменения сигнала напряжения. Этот участок ВАХ точечного контакта характеризуется резкими, с высокой амплитудой, осцилляциями падения напряжения на контакте при малых изменениях тока (рис. 2, кривая 2). Изменения напряжения на контакте свидетельствуют о наличии ступенчатой структуры на зависимости $R(t)$, которая, по-видимому, может быть обусловлена квантованием электронной проводимости точечных контактов и оболочечным эффектом [21,22]. Ступенчатый вид кривой в совокупности с циклическостью процесса свидетельствуют в пользу роста и растворения точечно-контактной наноструктуры в результате циклического электрохимического процесса, открытого недавно нами [23].

Рассмотрим результаты, полученные для выяснения роли указанных выше факторов в поведении ВАХ точечного контакта в отмеченных диапазонах регистри-

руемых сигналов. Прежде всего, при проведении экспериментов следовало выяснить, присутствует ли механическая неустойчивость контакта в процессе записи регистрируемых зависимостей. Мы постарались минимизировать влияние механического фактора на время жизни и стабильность исследованных образцов. Для этого, как уже отмечалось, игольчатый электрод крепили на пружинный демпфер, параметры которого подбирали экспериментально для получения контактов с повышенной стабильностью (рис. 1). Такой прием является одним из элементов технологии микроконтактной спектроскопии Янсона, поскольку был апробирован и хорошо зарекомендовал себя во время многочисленных исследований спектров электрон-фононного взаимодействия в металлах [3]. Кроме того, устройство для создания точечных контактов размещали на подушке из пенополистирола, что обеспечивало повышенную устойчивость создаваемых точечных контактов к внешним механическим колебаниям, которые могли возникать во время проведения эксперимента. В дополнение к этому проводили отбор образцов, предназначенных для исследований. В случае если после создания точечного контакта у исследователя возникали основания сомневаться в стабильности электрического сопротивления контакта до начала проведения эксперимента, то такой контакт в дальнейшем не использовали и создавали новый образец. В результате нам удалось практически исключить влияние механического фактора на поведение ВАХ исследованных точечных контактов в жидкой среде. Для подтверждения отсутствия механической нестабильности в исследованных образцах и ее возможного влияния на характер поведения ВАХ точечного контакта были проведены специальные эксперименты с непрерывной разверткой тока из положительной области сигнала в отрицательную. Измерения выполняли в диапазоне напряжений, который охватывал все рассмотренные выше области зависимости $I(V)$. Пример такой кривой представлен на рис. 3. Как следует из данного графика, механический фактор на поведение ВАХ точечного контакта не влияет, а основной нелинейный вклад в наблюдаемую картину вносит электрохимический процесс, инициируемый разверткой тока через канал проводимости точечного контакта. Подтверждением последнего заключения являются наличие монотонного участка ВАХ и проявление циклического процесса изменения электрического сопротивления точечного контакта как в положительной, так и в отрицательных областях напряжений на контакте.

Исходя из полученных результатов, можно рассмотреть следующую модель процесса электрического транспорта в точечном контакте в условиях взаимодействия с жидкой средой. Считаем, что форма точечного контакта описывается моделью длинного цилиндрического канала, заполненного металлом и соединя-

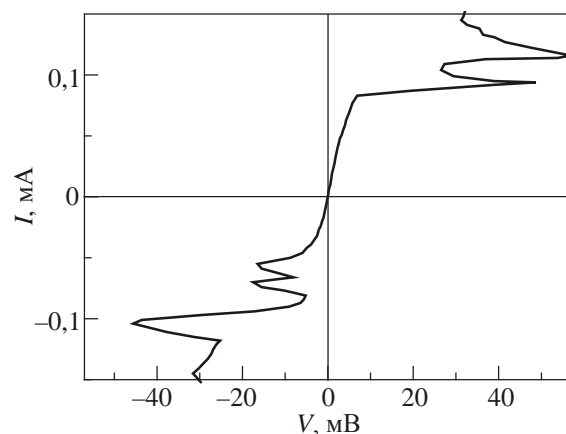


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика точечного контакта, полученная в процессе непрерывной развертки тока из положительной области в отрицательную. $R_0 = 63$ Ом.

ющего массивные берега [24]. При протекании тока через систему «электрод (игла)–точечный контакт–электрод (наковальня)» все падение потенциала сосредоточено в области канала проводимости точечного контакта, как это следует из теории микроконтактной спектроскопии Янсона [2]. В результате на концах проводящего канала точечного контакта возникает разность потенциалов, величина которой определяется электрическим током, протекающим через контакт. Если канал точечного контакта погружен в жидкую среду, то он начинает вести себя как протяженный элемент электрохимической электродной системы. При малых токах падение напряжения на контакте мало и энергии электрического поля тока недостаточно для запуска электрохимических процессов в области данного наноструктурного объекта. Как следствие, ВАХ точечного контакта имеет вид линейной зависимости закона Ома. Это область обратимого режима переноса заряда в точечном контакте, т.е. контакт сохраняется, и при изменении направления развертки тока ВАХ полностью воспроизводится. Увеличивая ток через контакт, можно реализовать условия, когда разность потенциалов на проводящем канале (наноструктурном электрохимическом протяженном элементе) достигает величины напряжения разложения электрохимической электродной системы, т.е. напряжения, при котором запускается электрохимическая реакция. Это область переходного режима переноса заряда в точечном контакте. С этого момента начинается процесс растворения канала проводимости с анодной стороны и параллельное восстановление ионов меди на катодной стороне. В результате появляется нелинейность на ВАХ точечного контакта. Растворение канала приводит к разрыву контакта и прерыванию прямой электронной проводимости. Режим переноса заряда становится необратимым. Этот момент является толчком к включению электрохимического коммутационного эффекта [23], который управляет образованием и растворением дендритных

точечных контактов на месте исследуемого образца. Электрическое сопротивление точечно-контактной структуры меняется во времени, проходя стадии роста, уменьшения и стабилизации. В дальнейшем указанные стадии процесса многократно повторяются, отражая циклическое изменение физико-химических свойств исследуемого объекта (рис. 2, кривая 2). Поскольку формирование точечно-контактной наноструктуры определяется оболочечным эффектом [21,22], регистрируемая зависимость $I(V)$ имеет ступенчатый вид, отражающий периодическую зависимость электропроводности наноразмерного образца от его линейного размера (рис. 2, кривая 2). Изменение проводимости дендритной точечно-контактной структуры демонстрирует состояния, в которых наблюдается повышенная стабильность системы и которые отвечают определенным диаметрам микроконтактов. Плато в ступенеобразной структуре зависимости $R(t)$ соответствуют метастабильным состояниям контакта. Переход из одного состояния с повышенной стабильностью к другому происходит путем скачкообразного изменения сопротивления (проводимости), что и приводит к появлению ступенчатой структуры на регистрируемой кривой. Наиболее четко это проявляется в статических условиях протекания электрохимической реакции при постоянном токе, исследованных нами в работе [23]. Развертка тока приводит к сглаживанию ступенек и сокращению времени жизни метастабильных состояний контакта.

Чтобы показать соответствие процессов, влияющих на транспортные свойства точечного контакта и поведение ВАХ в режиме развертки тока, процессам, контролирующим квантованный рост дендритных точечных контактов в статических условиях, нами проведены следующие эксперименты. В процессе развертки тока производилась его остановка при достижении участка начала нелинейности на ВАХ, соответствующего появлению электрохимического процесса. С этого момента электрический ток через микроконтакт был постоянным (рис. 4). Таким образом, мы смоделировали условия возникновения электрохимического коммутационного эффекта при создании дендритных точечных контактов [23]. Различие состояло в том, что на начальном этапе выращивания дендритного точечного контакта при постоянном токе электроды электрохимической системы (игла и наковальня) были разделены слоем электролита, т.е., фактически, представляли собой классическую двухэлектродную электрохимическую ячейку. В нынешних экспериментах мы изучаем контакт с прямой электронной проводимостью, который реализует случай наноструктурного протяженного электрохимического элемента. Через непродолжительное время после остановки развертки тока через контакт возникли циклические изменения электропроводности исследуемого контакта, которые хорошо согласуются с ра-

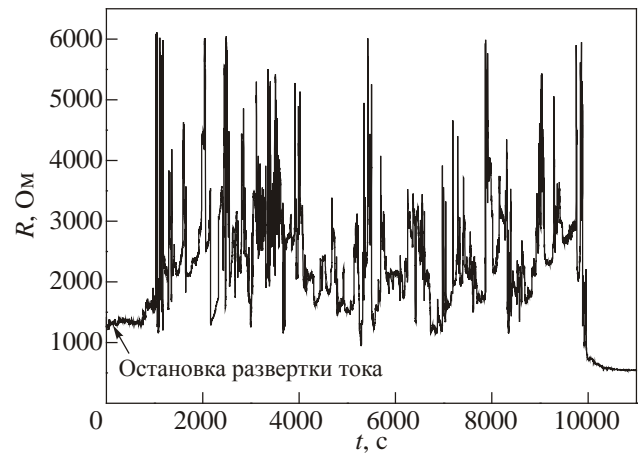


Рис. 4. Зависимость сопротивления R точечно-контактной структуры от времени t , демонстрирующая циклические изменения электропроводности при постоянном токе через контакт.

нее наблюдавшимся поведением дендритных точечных контактов, создававшихся под контролем циклического электрохимического коммутационного и оболочечного эффектов [23] (рис. 4). На зависимости $R(t)$ проявляется ступенчатая структура, свидетельствующая в пользу квантового характера изменения проводимости исследуемого точечного контакта. Наблюдается воспроизводимость метастабильных состояний контакта с одинаковой проводимостью, что соответствует повторению ступенек на восходящих и нисходящих частях зависимости, представленной на рис. 4. Размеры соответствующих точечно-контактных структур соответствуют состояниям с увеличенным временем жизни. Другие атомные конфигурации полностью не запрещены. Они могут наблюдаться с меньшей вероятностью. Подтверждением этого является гистограмма проводимости G для зависимости, обратной к кривой на рис. 4, построенная в единицах G_0 согласно процедуре, предложенной в [21,22] (рис. 5). G_0 является квантом проводимости, за который принимается проводимость одноатомного контакта: $G_0^{-1} = (2e^2/h)^{-1} = 12,9$ кОм, где e — заряд электрона, h — постоянная Планка [25,26]. Хотя массив данных, использованных для построения гистограммы проводимости, не столь велик, как в указанных исследованиях, тем не менее полученная кривая качественно демонстрирует вероятность появления определенных состояний в процессе, управляемом оболочечным и электрохимическим коммутационным эффектом. Наблюдается согласие с результатами, полученными в работе [23] при исследовании роста дендритных точечных контактов при постоянном токе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования метода регистрации ВАХ точечных контактов для изучения специфических эффектов, протекающих на поверхности канала проводимости. Впервые исследованы транспортные характери-

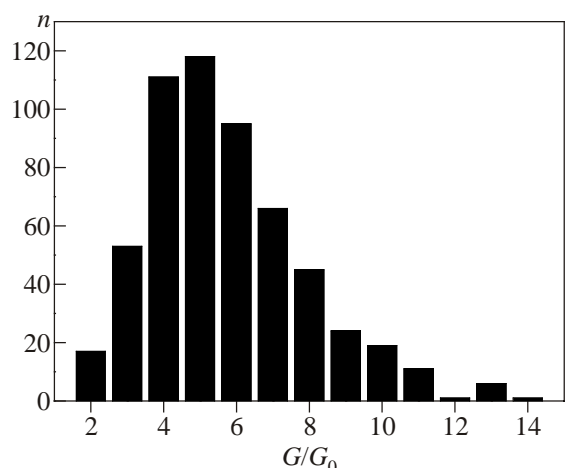


Рис. 5. Гистограмма проводимости медных точечных контактов, получаемых в процессе циклического электрохимического колебательного эффекта, представленного на рис. 4. Расчет выполнен в интервале 1000–10000 с для 567 ступеней на зависимости $I/R(t)$. n — число фактов появления ступеней проводимости, G — проводимость, G_0 — квант проводимости.

стики точечного контакта в жидкой среде. Выявлены и изучены токовые состояния канала проводимости, в результате чего удалось идентифицировать области напряжений смещения, соответствующие обратимому, необратимому и переходному режимам переноса заряда в точечном контакте. В необратимой области напряжений смещения на контакте наблюдается циклический эффект электрохимической коммутации, который управляет ростом и растворением дендритных точечных контактов на месте исследуемого образца. На вольт-амперной характеристике точечного контакта проявляется ступенчатая структура, обусловленная оболочечным эффектом. На основе полученных зависимостей построена гистограмма проводимости медных точечных контактов, самопроизвольно формирующихся в электрическом поле. Показано наличие преимущественных состояний канала проводимости, свидетельствующее о квантовом характере роста дендритных контактов.

1. И.К. Янсон, *ЖЭТФ* **66**, 1035 (1974).
2. И.О. Кулик, А.Н. Омелянчук, Р.И. Шехтер, *ФНТ* **3**, 1543 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 459 (1977)].
3. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London (1995).
4. Yu.G. Naidyuk and I.K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*, Springer, New York (2005).
5. G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, E. Faulques, and I.K. Yanson, *Europhys. Lett.* **76**, 575 (2006).
6. G.V. Kamarchuk, I.G. Kolobov, A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, A.P. Pospelov, I.A. Levitsky, and W.B. Euler, *Sensors and Actuators B* **134**, 1022 (2008).

7. C.Z. Li and N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894 (1998).
8. C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch, and N.J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333 (2000).
9. A.I. Mares and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **72**, 205402 (2005).
10. M.R. Calvo, A.I. Mares, V. Climent, J.M. van Ruitenbeek, and C. Untiedt, *Phys. Status Solidi A* **204**, 1677 (2007).
11. C. Obermair, H. Kuhn, and Th. Schimmel, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 740 (2011).
12. V. Rajagopalan, S. Boussaad, and N.J. Tao, *Nano Lett.* **3**, 851 (2003).
13. A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, Yu.L. Alexandrov, A.S. Zai-ka, A.V. Yeremenko, E. Faulques, in: *Spectroscopy of Emerging Materials*, E.C.Faulques, D.L.Perry, and A.V. Yeremenko (Eds.), Kluwer Academic Publishers, NATO Science Series: Boston, Dordrecht, London (2004), p. 331.
14. О.П. Поспелов, О.Р. Казачков, Г.В. Камарчук, *Спосіб електролізу. Деклараційний патент України на винахід № 61417 А, Бюл. №2*, Україна (16.02.2004).
15. A.I. Pilipenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, I.S. Bondarenko, A.A. Shablo, and S.I. Bondarenko, *Functional Materials* **18**, 324 (2011).
16. N.L. Bobrov, L.F. Rybal'chenko, A.V. Khotkevich, P.N. Chubov, and I.K. Yanson, *Device for Creation of a Cooled Point Contact between Metal Electrodes*, Published in B.I. No. 8, 168, USSR (1991).
17. И.К. Янсон, О.И. Шкляревский, *ФНТ* **12**, 899 (1986) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **12**, 509 (1986)].
18. А.В. Хоткевич, *Дисс. докт. физ.-мат. наук*, ФТИНТ, Харьков (1990).
19. J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, and M. Gamboa-Aldego, *Mod. Electrochem. 2A Fundamental of Electrodicts*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002).
20. Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин, Б.А. Порай-Кошиц, В.А. Рабинович, Ф.Ю. Рачинский, П.Г. Романков, Д.А. Фридрихсберг (ред.), *Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*, Химия, Москва-Ленинград (1964).
21. A.I. Yanson, I.K. Yanson, and J.M. van Ruitenbeek, *Nature* **400**, 144 (1999).
22. A.I. Yanson, I.K. Yanson, J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5832 (2000).
23. A.P. Pospelov, A.I. Pilipenko, G.V. Kamarchuk, V.V. Fisun, I.K. Yanson, and E. Faulques, *New Method for Controlling the Quantized Growth of Dendritic Nanoscale Point Contacts via Switchover and Shell Effects, to be published*, (2014).
24. И.О. Кулик, И.К. Янсон, *ФНТ* **4**, 1267 (1978) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **4**, 596 (1978)].
25. Л.И. Глазман, Г.Б. Лесовик, Д.Е. Хмельницкий, Р.И. Шехтер, *Письма в ЖЭТФ* **48**, 218 (1988).
26. Э.Н. Богачек, А.М. Загоскин, И.О. Кулик, *ФНТ* **16**, 1404 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 796 (1990)].

Nonlinear cyclic transport phenomena in copper point contacts

G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savitsky,
and L.V. Koval'

The method of current-voltage characteristics recording was used to study processes on the surface of point contact conducting channel. The transport properties of a point contact in liquid medium were investigated for the first time. The conducting channel current states which correspond to reversible, transient and irreversible regimes of charge transfer in a point contact were revealed and studied. In the irreversible range of contact voltage bias one can observe a known electrochemical switchover effect, which exerts control over the processes of dendrite point contacts' growth and dissolution taking place at the position of the sample under investigation. The electrical resistance of the point-contact structure varies with time when going through the stages of growth, reduction and stabilization. The stages are repeated many times accounting for the cyclic changes in physical and

chemical properties of the object. There appear staircase regions in the current-voltage characteristics due to the shell effect. Conductance histograms of the copper point contacts which are spontaneously formed in an electric field under the shell effect control are constructed on the basis of the obtained experimental dependences. The existence of the conducting channel current states which are observed with a higher probability is demonstrated. This testifies of a quantum character of the conductivity variation during the creation of dendrite point contacts.

PACS: 73.40.Jn Metal-to-metal contacts;
73.63.Nm Quantum wires;
81.07.Lk Nanocontacts;
84.37.+q Measurements in electric variables
(including voltage, current, resistance, capacitance, inductance, impedance, and admittance, etc.).

Keywords: point contact, current-voltage characteristics, current state, electrochemical synthesis, dendrite, shell effect.