

PACS: 81.30.Kf, 71.27.+a, 71.38.+1, 75.50.Cc

А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков

## ГИСТЕРЕЗИС ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В НАНОКОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: boichenko@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 9 августа 2009 года

*Приведены экспериментальные данные, доказывающие активационный характер гистерезиса вольт-амперных характеристик (ВАХ) в туннельных контактах с манганитами. Полученные результаты объясняются спецификой оксидных барьеров, образованных на поверхности манганитов.*

**Ключевые слова:** манганиты, туннельный контакт, гистерезис ВАХ, энергия активации

### Введение

В туннельных контактах обычного металла с манганитами и другими системами со структурой перовскитов наблюдается переключение ВАХ между двумя устойчивыми состояниями, причем сопротивление контакта в этих состояниях может отличаться в десятки раз [1], а время переключения составляет  $\sim 10^{-7}$  с [2]. Такой нанокontakt может служить ячейкой оперативной памяти для энергонезависимого хранения данных [3], что стимулирует исследования физических процессов в подобных системах.

В большинстве работ, посвященных этой проблеме, предполагается, что причиной изменения сопротивления контакта металл–манганит является подвижка ионов кислорода, стимулированная электрическим полем (и/или током), сконцентрированным в приконтактной области. Перемещение иона кислорода становится принципиально возможным при наличии кислородных вакансий  $\delta$  в самом контакте и на его поверхности. Вакансии уменьшают долю ионов  $Mn^{4+}$ , порождающих в манганите подвижные дырки. Например, для состава  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$  концентрация ионов  $Mn^{4+}$  равна  $x - 2\delta$ , поэтому при дефиците анионов ( $\delta = x/2$ ) ионы  $Mn^{4+}$  отсутствуют, т.е. манганит становится диэлектриком [4]. И, наоборот, удаление вакансий кислорода из приконтактной области ( $\delta \rightarrow 0$ ) восстанавливает металлическую проводимость этой области. Иными словами,

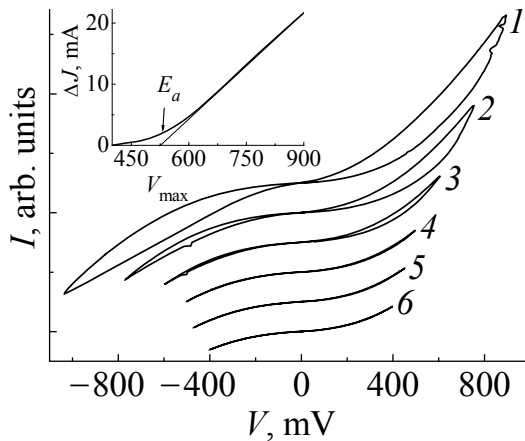
диффузия кислородных вакансий в принципе позволяет объяснить значительные изменения сопротивления туннельных контактов типа Ag/LCMO при подаче на них импульсов тока. Однако характерные времена переключения сопротивления контактов  $\tau \sim 10^{-7}$  s на шесть порядков меньше, чем можно было ожидать для обычной (тепловой) диффузии кислородных вакансий [2].

Возможен термический вариант объяснения эффекта переключения, когда ток через нанокontakt разогревает приконтактную область, индуцируя в ней переход в аморфное состояние с большой плотностью кислородных вакансий. Результат такого разогрева – резкий рост сопротивления контакта. При обратной полярности потенциала на контакте аналогичный разогрев вызывает удаление вакансий кислорода из приконтактной области, что приводит к рекристаллизации, сопровождаемой резким падением сопротивления контакта. Направление такого процесса задается направлением электрического поля (и тока [5]) в наноконтакте и его ближайшей окрестности. Альтернативный (не тепловой) механизм активирования диффузии вакансий кислорода в манганитах предложен в работе [6].

С целью выяснения природы процессов, приводящих к неоднозначности ВАХ в контактах с манганитами, в настоящей работе проделаны тщательные измерения начального этапа появления гистерезиса ВАХ, когда еще нет резкого изменения сопротивления контакта, свидетельствующего о фазовом переходе. Эксперимент показал, что независимо от выделяемой на контакте мощности (т.е. степени локального разогрева контакта) подвижка ионов кислорода, приводящая к гистерезису ВАХ, начинается с определенного потенциала на контакте  $|V| \geq V_{\min}$ , соответствующего энергии активации  $E_a$  диффузии ионов кислорода в манганите ( $eV_{\min} \approx E_a \approx 0.4\text{--}0.45$  eV).

### Эксперимент

Исследовали туннельные контакты  $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (Ag-LCMO) при  $x = 0.3\text{--}0.35$ , напряжение  $V$  сканировали в интервале  $\pm V_{\max}$  (методика приготовления таких контактов изложена в работе [6]). Основной результат представлен на рис. 1, на вставке которого показана зависимость ширины петли гистерезиса ВАХ от величины  $V_{\max}$ . Как видим, при  $V_{\max} < 400$  mV =  $V_{\min}$  гистерезис ВАХ отсутствует, затем при  $V_{\max} \geq V_{\min}$  ширина  $dI$  петли гистерезиса монотонно возрастает с увеличением  $V_{\max}$ , причем при  $V_{\max} > 500$  mV этот рост приобретает линейный характер. Аналогичный результат был получен на контактах, отличающихся (на порядок) по сопротивлению. То есть начальный этап появления гистерезиса ВАХ в контактах с манганитами имеет пороговый характер, причем величина порогового напряжения  $eV_{\min} \approx E_a$ , где  $e$  – заряд электрона,  $E_a$  – энергия активации для анионов кислорода (значение  $E_a \approx 0.4$  eV приведено в работе [2]).

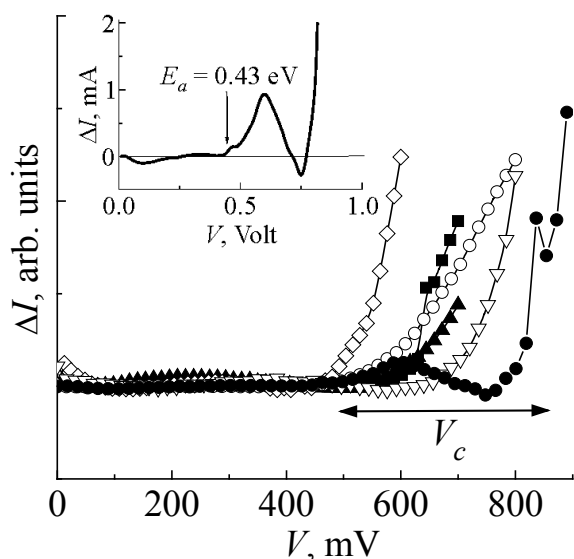


**Рис. 1.** ВАХ контакта Ag/LCMO, записанные при разной величине максимального напряжения развертки  $V_{\max}$ , mV: 1 – 900, 2 – 750, 3 – 600, 4 – 500, 5 – 450, 6 – 400. На вставке показана зависимость максимальной ширины  $\Delta I$  петли гистерезиса ВАХ от  $V_{\max}$ . Отмечена верхняя граница для энергии активации  $E_a$  ионов кислорода.  $T = 77$  К

Наличие порога для смещения анионов кислорода подтверждается также анализом нелинейного характера нижней ветви ВАХ (рис. 1), которой соответствует большее сопротивление контакта и, следовательно, повышенное содержание вакансий кислорода на его поверхности. Как известно, туннельные барьеры, образованные на поверхности манганитов при дефиците кислорода, представляют собой аморфные диэлектрики с большой плотностью локализованных состояний. ВАХ таких контактов отличается от типичной  $I(V)$ -зависимости обычных туннельных переходов:  $I(V) = \alpha V + \beta V^3$  и имеет нелинейную форму:  $I(V) = \alpha V + \beta |V|^\gamma$ , где дробный показатель  $\gamma$  находится в интервале  $2.2 < \gamma < 2.8$  и зависит от температуры [7,8].

Такая нелинейность  $I(V)$ -зависимости в контактах с манганитами объясняется неупругим туннелированием электронов через систему локализованных состояний [7–9]. Аналогичная нелинейность наблюдается и в нашем случае для начального участка нижней ветви ВАХ (рис. 1). При  $0 < V < V_{\min} \approx 400$  mV эта ветвь хорошо аппроксимируется выражением  $I(V) = I_0(V) = \alpha V + \beta |V|^\gamma$ , где показатель  $\gamma = 2.7\text{--}2.8$  совпадает с данными, приведенными в работах [7,9] (при температуре  $T = 77$  К). Это совпадение дает основание предполагать, что начальный участок нижней ветви ВАХ (рис. 1) обусловлен туннелированием электронов через систему одиночных локализованных уровней.

Однако при  $V > V_{\min}$  наблюдается резкое отклонение  $\Delta I = I(V) - I_0(V)$  полного тока через контакт  $I(V)$  от зависимости  $I_0(V)$  (рис. 2), причем пороговое значение  $V_c$  возрастает с увеличением максимальной амплитуды  $V_{\max}$  потенциала на контакте (рис. 2). Появление дополнительного тока  $\Delta I$  при  $V > V_c$  естественно интерпретировать как открытие дополнительного канала для туннелирования электронов через систему примесных состояний в туннельном барьере, а то, что этот процесс начинается со значений  $eV_c \approx 400$  meV, указывает на связь дополнительного канала с энергией активации диффузии ионов кислорода ( $E_a \approx 400$  meV [2]). Оба явления – пороговый характер гистерезиса ВАХ (рис. 1) и пороговое появление избыточного тока  $\Delta I$  (рис. 2) – находят объяснение в модели туннельного ускорения диффузии ионов кислорода [6], краткое изложение которой приведено ниже.

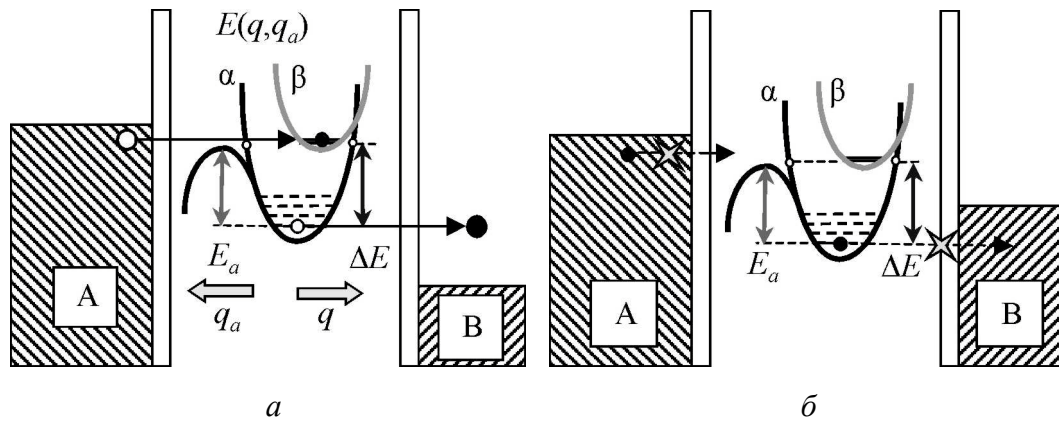


**Рис. 2.** Зависимость разности токов  $\Delta I = I(V) - I_0(V)$  от напряжения  $V$  при разных значениях напряжения развертки  $V_{\max}$ , мВ: ● – 900, ▽ – 750, ▲ – 600, ■ – 500, ○ – 450, ◇ – 400.  $V_c$  – напряжение, при котором существенно возрастает величина  $\Delta I$ . На вставке – значение  $\Delta I$  для  $V_{\max} = 0.9$  В

### Обсуждение

Исходим из того, что на атомарном уровне процесс перескока ионов на вакансию напоминает химическую реакцию, где основной вклад вносит группа атомов, ближайшая к вакансии, – так называемый «активированный комплекс» [10]. Эта группа атомов определяет высоту потенциального барьера  $E_a$  для диффузии иона в конфигурационном пространстве энергии  $E(q, q_a)$  (рис. 3,а), где координата  $q$  характеризует колебательные степени свободы комплекса. Для перескока иона из «оболочки» комплекса на вакансию необходимо, чтобы накопленная в объеме  $\Omega$  активированного комплекса упругая энергия решетки  $\Delta E \geq E_a$  проявилась в направлении «координаты реакции»  $q_a$ . В этом направлении энергия активированного комплекса  $E(q, q_a)$  имеет седловую точку, в других направлениях  $q$  конфигурационного пространства система сохраняет колебательные степени свободы. Согласно [10] система (активированный комплекс) всегда найдет возможность для реализации скачка иона вдоль направления  $q_a$ , если в объеме  $\Omega$  предварительно обеспечена локализация упругой энергии  $\Delta E \geq E_a$ . При термической активации процесса энергия  $\Delta E$  набирается в результате наложения случайных колебаний атомов, поэтому вероятность  $W$  преодоления барьера  $E_a$  характеризуется малым показателем Аррениуса  $W \propto \exp(-E_a/k_B T)$ , поэтому коэффициент диффузии  $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ , где  $D_0$  определяется колебаниями атомов.

Иная ситуация реализуется при захвате туннелирующего электрона на верхний ( $\beta$ ) уровень  $F$ -центра, который возникает на вакансии кислорода в диэлектрике (полупроводнике) [11] (рис. 3,а). Такие центры можно характеризовать основным ( $\alpha$ ) и возбужденным ( $\beta$ ) электронными состояниями. Изображенные на рис. 3 энергии являются потенциальными энергиями для движения ядер. При безызлучательной релаксации возбужденного состояния  $F$ -центра система без потери энергии  $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$  переходит из состояния  $\beta$  в состояние  $\alpha$  (рис. 3,а). В результате в электронном состоянии  $\alpha$  активированный



**Рис. 3.** Двухступенчатый характер переноса заряда через  $F$ -центры: *a* – минимумы энергии для состояний  $\alpha$ - и  $\beta$ -центров расположены в энергетическом интервале  $eV$  между уровнями Ферми металлов А и В; *б* – минимум энергии для основного состояния  $\beta$  размещается ниже уровня Ферми металла В. Штриховые линии – соответствующие колебательные уровни энергии

комплекс (вакансия + ее ближайшее окружение ионов) «мгновенно» приобретает ту избыточную колебательную энергию  $\Delta E$ , которая при обычной диффузии набиралась мелкими ( $\sim k_B T$ ) порциями из теплового резервуара (отсюда и возникал малый множитель  $\exp(-E_a/k_B T)$ ). Далее упругая энергия  $\Delta E$  комплекса в состоянии  $\alpha$  может либо рассеяться при рассеянии на фоновых, либо локализоваться на одном из ионов кислорода комплекса по тому же сценарию, что и при обычной диффузии. Поэтому предэкспоненциальный множитель  $D_0$  для коэффициента диффузии активированного иона кислорода сохраняется. Но теперь множитель Аррениуса  $\exp(-E_a/k_B T)$  отсутствует, в результате эффективный коэффициент диффузии иона кислорода  $D_{\text{eff}} \sim D_0$ .

Коэффициент «туннельно-ускоренной» диффузии  $D_{\text{eff}}$  анионов слабо (как фактор  $D_0$ ) зависит от температуры и при комнатной температуре превышает обычный коэффициент диффузии  $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$  в миллион (и более) раз. Примерно во столько же раз ускоряется и время  $\tau$  переключения сопротивления контакта. Например, для контакта Ag/LCMO с высотой барьера  $\phi \approx 1$  eV при увеличении толщины диэлектрического слоя на  $L = 5$  Å сопротивление контакта  $R \sim \exp(L\phi^{1.2})$  изменяется в сто раз. Для манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  диэлектризация подобного слоя достигается при накоплении в нем незначительного ( $\delta = (x - x_0)/2$ ) количества вакансий кислорода, где пороговое значение  $x_0 \approx 0.22$ . При оценке величины  $\tau$  используем значения фактора  $D_0$ , приведенные в работе [2]:  $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-8} - 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Для слоя толщиной  $L = 5$  Å и  $D_{\text{eff}} = D_0 = 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  время диффузии вакансий  $\tau = L^2/4D_0 = 5.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ , а при  $D_{\text{eff}} = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   $\tau \approx 2.4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ .

Иными словами, туннельный механизм активации диффузии анионов объясняет парадоксально быстрые переключения сопротивления контактов, наблюдаемые в работе [2]. Заметим, что это только оценки скорости пере-

ключения  $\tau$  «сверху», так как благодаря направляющему воздействию электрического поля и тока в контакте время  $\tau$  перескока кислорода на вакансию может быть еще на порядок меньше.

При «туннельном» механизме ускорения диффузии вакансий кислорода гистерезис ВАХ наноконтактов с манганитами обязан появляться только тогда, когда максимальная энергия инжектируемых электронов  $E = e|V| > E_a$ . Это требование соблюдалось в экспериментах, выполненных на контактах разного сопротивления. Типичная для таких контактов ВАХ представлена на рис. 1, согласно которому параметр  $E_a = 0.4\text{--}0.45$  eV, что соответствует величине энергии активации ионов кислорода (см. [2] и приведенные в ней ссылки).

Как видим, механизм, объясняющий гистерезис ВАХ контактов с манганитами (рис. 1), имеет ярко выраженный активационный характер. Туннелирование электронов через  $F$ -центры (рис. 3) объясняет также резкое отклонение  $\Delta I$  (см. рис. 2) полного тока  $I(V)$  от зависимости  $I_0(V) = \alpha V + \beta|V|^{\gamma}$ , характерной для туннелирования через одиночные примесные состояния в барьере [7–9]. При  $eV > E_a$  к таким процессам добавляются двухступенчатые переходы электронов через квантовые уровни, расположенные на вакансиях кислорода ( $F$ -центры). Максимальной вероятностью обладают переходы на  $\beta$ -состояние  $F$ -центра, для которого искажения решетки меньше [11]. Поэтому преобладающим процессом двухступенчатого туннелирования через  $F$ -центр (рис. 3,а) будет захват электрона из металла А на состояние  $\beta$  ( $A \rightarrow \beta$ ) с последующей релаксацией возбужденного состояния центра на состояние  $\alpha$ . В дальнейшем электрон туннелирует из состояния  $\alpha$  в металл В ( $\alpha \rightarrow B$ ). Случайные кулоновские поля в аморфном диэлектрике разбрасывают начальные уровни  $E_{\alpha}$   $F$ -центров в широком энергетическом интервале, величина которого ограничена только полушириной запрещенной зоны диэлектрика. Для  $\text{LaMnO}_3$   $E_{\text{gap}}/2 \approx 1.3$  eV [12]. В результате с ростом потенциала  $|V|$ , приложенного к контакту, возникает больше возможностей для реализации двухступенчатого туннелирования, что приводит к уширению петли гистерезиса ВАХ (см. вставку на рис. 1).

Однако на вероятность туннелирования через  $F$ -центр накладывается ограничение, сущность которого поясняет рис. 3,б, где показана ситуация, когда основное ( $\alpha$ ) состояние центра размещается ниже уровня Ферми металла В и поэтому всегда заполнено. Захвату другого электрона на этот центр мешает большой потенциал  $U$  кулоновского отталкивания между электронами (аналогичный потенциалу Хаббарда, в манганитах  $U = 2\text{--}5$  eV [12]). Поэтому для варианта рис. 3,б переход по схеме  $A \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow B$  практически запрещен. Запрет полностью снимается в случае, приведенном на рис. 3,а, когда нижнее состояние  $E_{\alpha}$  центра расположено *выше* уровня Ферми металла В, тогда как верхнее состояние центра  $E_{\beta}$  расположено *ниже* уровня Ферми металла А. Тогда  $\alpha$ - и  $\beta$ -состояния центра одновременно попадают в интервал энергий  $e|V|$ , т.е. выполняются условия  $\Delta E = E_{\beta} - E_{\alpha} < e|V|$ . Только в та-

кой ситуации становится возможным неупругий перенос электрона по схеме  $A \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow B$ , что и объясняет резкое возрастание  $\Delta I$  при  $eV > V_c$  (см. рис. 2).

Таким образом, наблюдаемое резкое отклонение тока  $\Delta I$  от зависимости  $I_0(V) = \alpha V + \beta|V|^\gamma$  (рис. 2) можно интерпретировать как открытие нового канала туннелирования – процесса двухступенчатого прохождения электрона через квантовые состояния  $F$ -центров (рис. 3,а). В таком случае найденные (см. рис. 2) значения параметра  $E_c = 0.4\text{--}0.85$  eV соответствуют флуктуациям энергетического интервала  $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$ , отделяющего  $\alpha$ - и  $\beta$ -состояния  $F$ -центра. С ростом напряжения  $V_{\max}$  момент появления тока  $\Delta I$  в среднем возрастал (рис. 2), что, естественно, объясняется увеличением вероятности подключения в процесс  $F$ -центров с большими значениями энергии  $\Delta E$ . Нижний порог значений  $E_c$  обусловлен, видимо, тем, что только  $F$ -центры с величиной  $\Delta E \geq E_c = 400\text{--}456$  meV способны инициировать диффузию ионов кислорода, что дает начальное приращение тока  $\Delta I$ . Но, как видно из вставки на рис. 2, при  $E_c \approx 840 \pm 30$  meV наблюдается также дополнительное возрастание  $\Delta I$ . Это значение  $E_c$  близко к энергии  $E_{JT}$  дисторсии решетки при эффекте Яна–Теллера. Согласно [12] для зонного диэлектрика  $\text{LaMnO}_3$  энергия  $E_{JT} \approx 900$  meV.

### Заключение

В данной работе приведены экспериментальные результаты, подтверждающие механизм гигантского ускорения диффузии ионов кислорода в контактах с перовскитами. Диффузия ионов начинается со смещений  $e|V| \geq E_a$ , где  $E_a$  совпадает с энергией активации ионов кислорода в манганите [2]. Двухступенчатый процесс туннелирования электронов через  $F$ -центры, возникающие на вакансиях кислорода, усиливает нелинейность ВАХ и вызывает смещение ионов кислорода при выполнении условия  $e|V| > \Delta E = E_\beta - E_\alpha > E_a$ . Для контактов  $\text{Ag-La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \approx 1/3$ ) минимальное расстояние  $\Delta E$  между основным ( $\alpha$ ) и возбужденным ( $\beta$ ) состояниями  $F$ -центра находится в интервале  $\Delta E = 0.4\text{--}0.85$  eV. Максимальное значение упругой энергии, накопленной на  $F$ -центре при захвате туннелирующего электрона  $\Delta E \approx 0.85$  eV, оказалось близким к энергии Яна–Теллера в диэлектрике  $\text{LaMnO}_3$  [12].

1. *Н.А. Тулина*, УФН **177**, 1231 (2007).
2. *Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
3. *R. Waser, M. Arno*, Nature materials **6**, 833 (2007).
4. *С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak*, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
5. *В.В. Фикс*, Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. (Электроперенос), Наука, Москва (1969).
6. *А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков*, ФТВД **18**, № 1, 25 (2008).
7. *K.B. Chashka, B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G.M. Reisner*, Phys. Rev. **B63**, 0644403 (2001).

8. *M. Paranjape, J. Mitra, A.K. Raychaudhuri, N.K. Todd, N.D. Mathur, M.G. Blamire*, Phys. Rev. **B68**, 144409 (2003).
9. *R. Gross, L. Alff, B. Büchner, D.H. Freitag, V. Höfener, J. Klein, Lu Yafeng, W. Mader, J.B. Philipp, M.S.R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst*, JMMM **211**, 150 (2000).
10. *Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий*, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Металлургия, Москва (1974).
11. *Дж. Займан*, Принципы теории твердого тела, Мир, Москва (1974).
12. *Wei-Guo Yin, D. Volja, Wei Ku*, Phys. Rev. Lett. **96**, 116405 (2006).

*О.І. Д'яченко, Д.І. Бойченко, В.Ю. Таренков*

### ГІСТЕРЕЗИС ВОЛЬТ-АМПЕРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК В НАНОКОНТАКТАХ З МАНГАНІТАМИ

Наведено експериментальні дані, що доводять активаційний характер гістерезису вольт-амперних характеристик (ВАХ) в тунельних контактах з манганітами. Отримані результати пояснюються за допомогою специфіки оксидних бар'єрів, які утворюються на поверхні манганітів.

**Ключові слова:** манганіти, тунельний контакт, гістерезис ВАХ, енергія активації

*A.I. Dyachenko, D.I. Boychenko, V.Yu. Tarenkov*

### HYSTERESIS OF THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN NANOSYSTEMS WITH MANGANITES

Experimental evidence is given for the activation character of the current-voltage characteristics (CVC) hysteresis in tunnel junctions with manganites. The obtained results are explained by specific oxide barriers formed on the surface of manganites

**Keywords:** manganite, tunnel junction, hysteresis of current-voltage characteristic, activation energy

**Fig. 1.** CVC of Ag/LCMO junction recorded for different values of the maximum scan voltage  $V_{\max}$ , mV: 1 – 900, 2 – 750, 3 – 600, 4 – 500, 5 – 450, 6 – 400. The insert shows the dependence of the maximum width  $\Delta I$  of the CVC hysteresis loop on  $V_{\max}$ . The upper boundary for the activation energy  $E_a$  of oxygen ions is noted for  $T = 77$  K

**Fig. 2.** Dependence of the current difference  $\Delta I = I(V) - I_0(V)$  on voltage for different values of scan voltage  $V_{\max}$ , mV: ● – 900, ▽ – 750, ▲ – 600, ■ – 500, ○ – 450, ◇ – 400.  $V_c$  – voltage with which  $\Delta I$  value increases significantly. In the insert –  $\Delta I$  value for  $V_{\max} = 0.9$  V

**Fig. 3.** Two stage character of charge transfer through  $F$ -centres:  $a$  – the energy minima for the  $\alpha$ - and  $\beta$ -centre states are in  $eV$  range between Fermi levels of metal A and B;  $b$  – the energy minimum for the ground state  $\beta$  is below the Fermi level of metal B. Dash lines correspond to vibrational energy levels