

12,13

Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики

© А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: klavsyuk@physics.msu.ru

*(Поступила в Редакцию 15 февраля 2011 г.
В окончательной редакции 20 апреля 2011 г.)*

Методом молекулярной динамики был исследован процесс формирования наноконтактов для группы металлов (Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au). Показано, что силы разрыва наноконтактов существенным образом зависят от ориентации ((100), (110) или (111)) границ раздела „контакт–поверхность“. Исследована возможность образования линейных атомных цепочек при разрыве наноконтактов для различной ориентации поверхностей электродов. Предсказана возможность образования квазиодномерных наноструктур из сплава Co/Au, представляющих собой периодическое чередование атомов золота и тримеров кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-43.2009.2 и МК-311.2011.2, а также при поддержке гранта РФФИ № 10-02-01274-а.

1. Введение

Бурное развитие электроники, приводящее к постоянной миниатюризации элементов интегральных микросхем, ставит перед физиками новые задачи. В частности, появляется необходимость создания проводников сверхмалых токов, а также наноструктур с необычными магнитными и электронными свойствами. Подобными свойствами обладают одномерные металлические наноструктуры, такие как нанопровода на металлической или полупроводниковой подложке и наноконтакты между двумя электродами. Таким образом, получение металлических наноконтактов с контролируемыми свойствами является в настоящее время одной из интереснейших и весьма актуальных задач.

Несмотря на то что конкретных примеров применения металлических наноконтактов в электронике пока не существует, наноконтакты уже сегодня играют важную роль в развитии современной физики. Дело в том, что в отличие от кластеров и нанопроводов, располагающихся на поверхности подложки, наиболее тонкие участки наноконтактов зачастую находятся на достаточно большом расстоянии от поверхностей электродов. В результате этого влияние электродов на свойства одномерных и квазиодномерных наноструктур, формирующихся при растяжении наноконтактов, оказывается несущественным. Это позволяет проводить непосредственное сравнение экспериментальных данных и теоретических расчетов квантовой проводимости, магнитных и электронных свойств одномерных нанобъектов.

В настоящее время одномерные наноконтакты экспериментально могут быть получены разными методами как при низких, так и при комнатных температурах [1–3]. К сожалению, линейные атомные контакты формируются из атомов далеко не всех металлов [4]. Кроме того,

время жизни линейных атомных контактов, полученных из чистых металлов, при комнатной температуре не превышает нескольких минут [1]. Однако недавние экспериментальные и теоретические работы [5,6] показали, что наличие в наноконтактах примесных атомов может привести к повышению их стабильности и увеличению вероятности формирования одномерных атомных цепочек. С этой точки зрения исследование процессов формирования наноконтактов из металлических сплавов [7] становится особенно актуальным. Отметим также, что наличие примесных атомов существенно изменяет атомную и электронную структуру наноконтактов [6,8].

В настоящей работе исследуются механические свойства металлических наноконтактов и способность чистых металлов, а также сплава Co/Au формировать линейные атомные контакты. Выбор сплава Co/Au обусловлен рядом причин. Во-первых, атомы кобальта и золота хорошо перемешиваются друг с другом, что позволяет рассматривать сплавы Co/Au с различной концентрацией атомов кобальта. Во-вторых, золото отлично формирует линейные атомные контакты. В-третьих, наноконтакты из атомов кобальта обладают интересными магнитными свойствами [9].

2. Компьютерное моделирование

Для моделирования процесса формирования металлических наноконтактов мы использовали метод молекулярной динамики (МД) с межатомными потенциалами, полученными в приближении сильной связи [10]. В данном подходе атомы металла рассматриваются как классические частицы, а потенциальная энергия системы

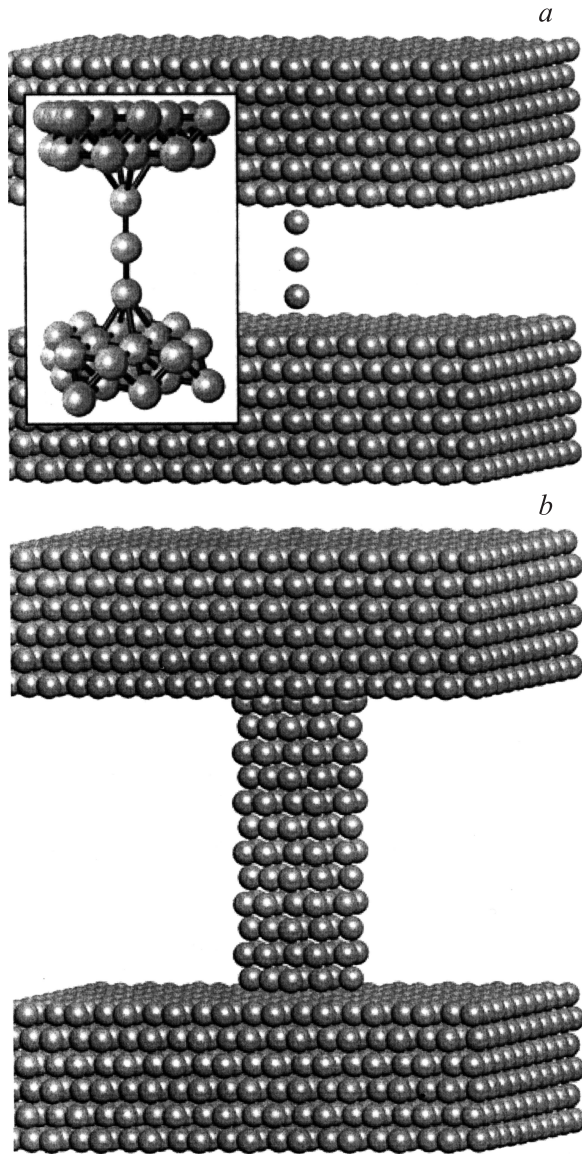


Рис. 1. Начальная конфигурация атомов для поверхности электродов (100): *a* — трехатомный контакт, *b* — наноконтакт диаметром 10 Å.

задается следующим образом:

$$E_C = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (1)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_i \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

$$E_R^i = \sum_i \left[A_{\alpha\beta}^1 \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j , α и β — типы атомов, $r_0^{\alpha\beta}$ — расстояние между атомами в массиве (ближайшие соседи), $q_{\alpha\beta}$ — параметр, описывающий

затухание энергии притягивающего взаимодействия с расстоянием, $\xi_{\alpha\beta}$ — эффективный интеграл перескока метода сильной связи, $A_{\alpha\beta}^0$, $A_{\alpha\beta}^1$, $p_{\alpha\beta}$ — параметры меж-атомного взаимодействия, зависящие от свойств металлов, входящих в систему. Для расчетов мы использовали параметры межатомного взаимодействия, представленные в работе [10]. Моделирование проводилось при температуре 0 К с использованием канонического (NVT) ансамбля на основе стандартных методов, изложенных в [11]. Уравнения движения для всех атомов решались с использованием алгоритма Верлета [12]. Нулевые колебания атомов не учитывались. Отметим, что данный подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании как наноконтактов, так и других наноструктур на поверхности металлов [13–15].

Моделирование растяжения наноконтактов проводилось следующим образом. Атомные контакты были расположены между поверхностями двух металлических электродов, и рассматривались два случая: цепочка из трех атомов (рис. 1, *a*) и наноконтакт диаметром 10 Å (рис. 1, *b*). Для цепочки атомов первый атом контакта, ближайший к поверхности, находился в ГЦК-узле (см. вставку рис. 1, *a*), остальные атомы были расположены вдоль одной прямой. Во втором случае все атомы изначально находились в ГЦК-узлах. Расчеты показывают, что конечная конфигурация наноконтакта не зависит от скорости растяжения в том случае, если она меньше 0.1 м/с. Поэтому для уменьшения времени вычислительного эксперимента скорость растяжения была выбрана равной 0.05 м/с. Каждый электрод состоял из 8 атомных слоев; два крайних слоя являлись статическими. Для всех рассматриваемых металлов (Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au) в данной работе контакты и электроды имели одинаковый состав.

3. Результаты и обсуждение

Основными характеристиками, описывающими механические свойства металлических наноконтактов, являются: длина связи атомов в контакте; сила разрыва наноконтакта; средняя потенциальная энергия, приходящаяся на один атом. Для начала нами был смоделирован процесс разрыва линейных атомных контактов. Для всех рассматриваемых металлов сила упругости, возникающая в линейных атомных контактах, оказывается прямо пропорциональной расстоянию между электродами, как в случае наноконтактов палладия [16], и в точке, соответствующей точке разрыва, резко уменьшается до нуля. При этом максимальная сила упругости и определяет силу разрыва наноконтактов. Как видно из таблицы, сила разрыва линейных атомных контактов различна для разных металлов и зависит от ориентации поверхностей электродов. Например, линейный контакт из атомов меди оказывается наиболее прочным, когда он расположен между поверхностями электродов с ориентацией (111), и наименее прочным — когда поверхности электродов

Сила разрыва, приходящаяся на одну связь, металлических трехатомных контактов при различной ориентации поверхностей электродов ((100), (110), (111)), бесконечной цепочки и идеального кристалла

Металл	(100)	(110)	(111)	Цепочка	Кристалл
Cu	1.05	1.15	1.28	1.35	0.49
Rh	1.57	1.60	1.55	1.91	1.12
Pd	1.69	1.59	1.87	1.18	0.57
Ag	1.09	1.06	1.15	1.27	0.47
Pt	2.64	2.54	2.87	2.64	0.93
Au	1.60	1.55	1.70	1.52	0.51

Примечание. Все значения сил даны в 10^{-9} N.

имеют ориентацию (100). В случае линейных контактов из атомов золота наименее прочным является контакт, расположенный между поверхностями электродов с ориентацией (110).

Данные результаты объясняют, почему в экспериментах при комнатных температурах вероятность формирования золотых [3] и медных [17] линейных атомных контактов зависит от ориентации поверхностей электродов. Для металлов наиболее предпочтительной является та ориентация поверхностей электродов, для которой сила разрыва линейного атомного контакта максимальна. Этот факт можно объяснить следующим образом. При комнатной температуре за счет диффузии атомов быстро формируется одноатомный контакт, причем можно считать, что металл вблизи контакта имеет такую же кристаллическую структуру, как и электроды. Тогда при дальнейшем растяжении у наноконтактов с наибольшим значением силы разрыва имеется наибольшая вероятность сформировать линейный атомный контакт, что хорошо согласуется с экспериментами [3,17].

Рассмотрим теперь формирование линейных атомных контактов при низких температурах. В этом случае диффузия атомов в металлических наноконтактах практически отсутствует, и необходимо учитывать, как изменяются свойства широких контактов при растяжении и уменьшении их диаметра. Для всех металлов, исследуемых в данной работе, наиболее „тягучими“ оказались контакты, расположенные между поверхностями электродов с ориентацией (110). Рассмотрим это явление на примере контакта палладия. Нами была рассчитана средняя потенциальная энергия, приходящаяся на один атом, как функция обратного радиуса наноконтакта (рис. 2). Все три прямые должны выходить из одной точки, которая соответствует энергии связи в идеальном кристалле, а углы их наклона зависят от поверхностной энергии граней, образующих широкий контакт [18]. Все широкие контакты, исследуемые в данной работе, имели форму поперечного сечения, приближенную к кругу, поскольку данная форма поперечного сечения является энергетически выгодной для контактов с ГЦК-решеткой. Из рис. 2 следует, что в случае, когда наноконтакт

расположен между поверхностями электродов с ориентацией (110), значение средней потенциальной энергии, приходящейся на один атом, является наименьшим. Поэтому при растяжении наноконтакта, расположенного между поверхностями электродов с ориентацией, отличной от (110), при некотором конечном радиусе контакта может произойти спонтанная перестройка его структуры, что с большой вероятностью приведет к разрыву наноконтакта. Следовательно, наиболее стабильными при растяжении должны быть наноконтакты, расположенные между поверхностями электродов с ориентацией (110), что согласуется с экспериментом [1].

Из таблицы следует, что одномерные атомные структуры прочнее, чем трехмерные. Однако, несмотря на этот факт, моделирование методом молекулярной динамики разрыва широких металлических контактов показало, что некоторые металлы (Pd, Pt и Au) хорошо формируют линейные атомные контакты, а другие металлы (Co, Cu, Rh и Ag) их совсем не формируют. Мы предлагаем простой критерий для оценки способности формирования линейных атомных контактов. Рассмотрим отношение χ энергии связи атомов в одномерной цепочке к энергии связи атомов в кристалле. При сопоставлении результатов моделирования разрыва металлических контактов при низких температурах с расчетами, показанными на рис. 3, можно сделать вывод, что чем больше фактор χ , тем больше вероятность формирования линейных атомных контактов. Согласно нашим расчетам при температуре 0 K для формирования линейных атомных контактов фактор χ должен быть больше 1.8. Поскольку „тягучесть“ металлических контактов увеличивается с ростом температуры, данный критерий является достаточным для формирования линейных атомных контактов при низких температурах.

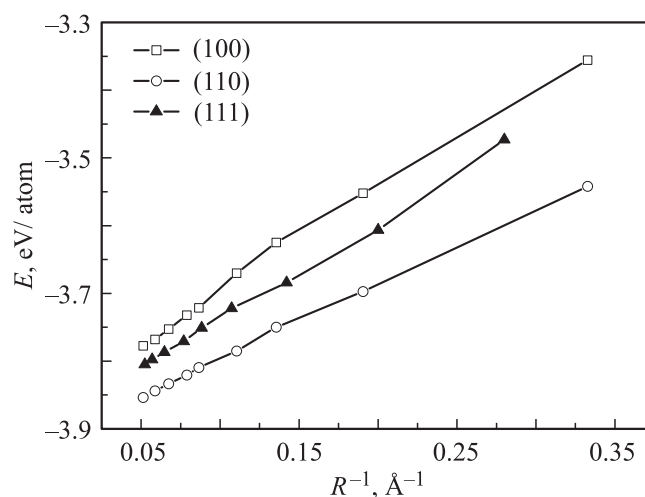


Рис. 2. Средняя потенциальная энергия, приходящаяся на один атом, как функция обратного радиуса наноконтакта палладия для различной ориентации поверхностей электродов: (100), (110) и (111).

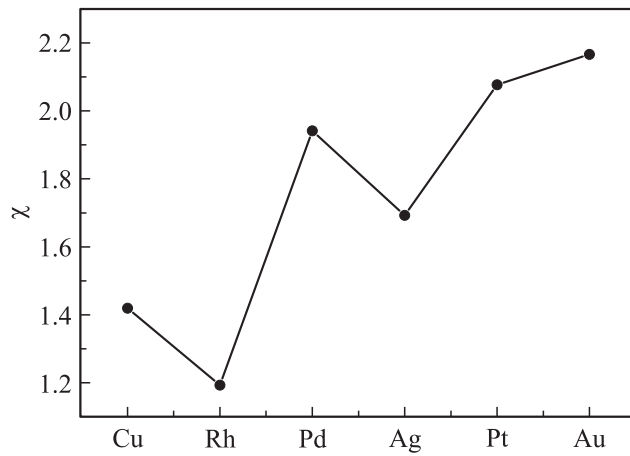


Рис. 3. Отношение χ энергии связи атомов в одномерной цепочке к энергии связи атомов в кристалле для некоторых металлов.

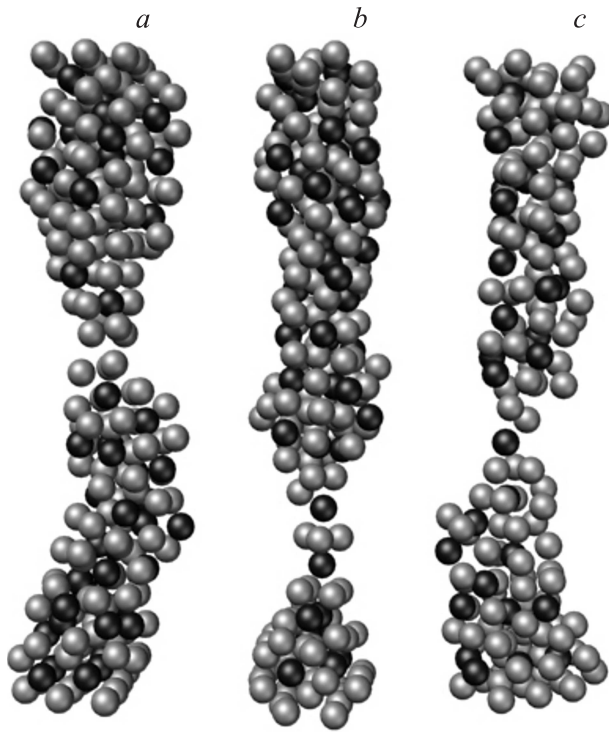


Рис. 4. Структура наноконтактов Co/Au перед разрывом. Светлые шары — атомы кобальта, темные — атомы золота. Ориентация поверхностей электродов: *a* — (100), *b* — (110), *c* — (111).

Рассмотрим теперь вопрос о формировании линейных металлических наноконтактов при наличии примесей других металлов на примере системы Co/Au. Заметим, что фактор χ при равномерном перемешивании атомов кобальта и золота составляет 2.1, поэтому следовало ожидать формирования линейных атомных контактов, состоящих как из атомов кобальта, так и атомов золота. За основу был взят золотой нанокontakt в начальной

конфигурации, в котором выбранные случайным образом атомы золота замещались атомами кобальта. В середине широкого наноконтакта делался надрез путем удаления нескольких атомов, для того чтобы контакт формировался посередине ячейки моделирования. Затем нанокontakt растягивался согласно процедуре, описанной выше.

Отметим влияние концентрации атомов кобальта на процесс разрыва наноконтактов. Энергия связи атомов кобальта с атомами золота больше, чем энергия связи атомов золота друг с другом, поэтому при малых концентрациях атомов кобальта формируются линейные атомные контакты, состоящие только из атомов золота. При повышении концентрации атомы кобальта распределяются по всему объему контакта. На рис. 4 представлены структуры наноконтактов Co/Au перед разрывом при различной ориентации поверхностей электродов. В результате сильного взаимодействия атомов кобальта между собой и с атомами золота смешанные линейные атомные контакты не формируются. Однако когда контакт расположен между поверхностями электродов с ориентацией (110) зачастую формируются смешанные квазиодномерные структуры $(-1-3-1-)$, в которых тример кобальта располагается между одиночными атомами золота (рис. 4, *b*).

Формирование подобных систем очень похоже на формирование линейных атомных контактов, в которых атом за атомом вытягивается атомная цепочка вплоть до разрыва наноконтакта.

4. Заключение

Теоретические расчеты, представленные в данной работе, показывают, что сила разрыва контакта зависит от ориентации поверхности электродов, между которыми находится контакт. Причем для различных металлов наиболее предпочтительной оказывается разная ориентация поверхностей электродов, что отлично согласуется с экспериментальными работами, посвященными формированию наноконтактов при комнатной температуре. Также было показано, что, несмотря на то что сила разрыва, приходящаяся на одну связь, в одномерных структурах в несколько раз больше, чем в кристалле, не все металлы способны формировать линейные атомные контакты при низких температурах. Мы предложили надежный и простой способ для оценки возможности формирования линейных атомных контактов: отношение энергии связи атомов в одномерной цепочке к энергии связи атомов в кристалле должен быть больше 1.8. Однако данный критерий не всегда справедлив для оценки формирования смешанных контактов, поскольку в этом случае необходимо учитывать взаимодействие между атомами разных сортов. На примере системы Co/Au мы показали, что сильное различие в энергиях связи между атомами разных сортов может приводить к формированию квазиодномерных наноконтактов с необычной

структурой. Для формирования же смешанных линейных контактов необходимо, по-видимому, выбирать металлы, энергия связи между атомами которых слабо зависит от сорта атомов.

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

Список литературы

- [1] Hideaki Ohnishi, Yukihito Kondo, Kunio Takayanagi. *Nature* **395**, 780 (1998).
- [2] J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, L.J. de Jongh. *Nature* **375**, 767 (1995).
- [3] P.Z. Coura, S.B. Legoas, A.S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S.O. Dantas, D. Ugarte, D.S. Galvão. *Nano Lett.* **4**, 1187 (2004).
- [4] B.H.M. Smit, C. Untiedt, A.I. Yanson, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266 102 (2001).
- [5] W.H.A. Thijssen, D. Marjenburgh, R.H. Bremmer, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026 806 (2006).
- [6] К.М. Цысарь, Д.И. Бажанов, А.М. Салецкий, V.S. Stepanyuk, W. Hergert. *ФТТ* **52**, 593 (2010).
- [7] J. Bettini, F. Sato, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D.S. Galvão, D. Ugarte. *Nature Nanotechnol.* **1**, 182 (2006).
- [8] Akihiro Enomoto, Shu Kurokawa, Akira Sakai. *Phys. Rev. B* **65**, 125 410 (2002).
- [9] V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, A.M. Saletsky, P. Bruno. *I. Mertig, Phys. Rev. B* **70**, 195 420 (2004).
- [10] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [11] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987). 385 p.
- [12] D.W. Heermann. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer (1990). 145 p.
- [13] H.L. Meyerheim, V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, E. Soyka, J. Kirschner. *Phys. Rev. B* **72**, 113 403 (2005).
- [14] V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, L. Niebergall, A.M. Saletsky, W. Hergert, P. Bruno. *Phase Trans.* **78**, 61 (2005).
- [15] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 560 (2009).
- [16] А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий. *Письма в ЖЭТФ* **91**, 169 (2010).
- [17] F. Sato, A.S. Moreira, J. Bettini, P.Z. Coura, S.O. Dantas, D. Ugarte, D.S. Galvão. *Phys. Rev. B* **74**, 193 401 (2006).
- [18] O. Gülseren, F. Ercolessi, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).