

Моделирование самоорганизации наноконтактов в тонких пленках золота

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

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

E-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

Разработан эффективный метод моделирования самоорганизации металлических наноконтактов, получаемых методом просвечивающей электронной микроскопии. В рамках данного метода определены основные этапы формирования наноконтактов при комнатной температуре и выявлены основные диффузионные события, определяющие как время формирования контактов, так и их форму. Рассмотрена самоорганизация наноконтактов, имеющих различную ориентацию относительно исходной ГЦК-решетки. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о формировании наноконтактов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (госконтракт № 8540) и РФФИ (грант № 12-02-31115 мол_а). При выполнении работы использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

1. Введение

Повышенный интерес к металлическим наноконтактам в первую очередь связан с их уникальными свойствами, такими как квантование проводимости [1], эффект гигантского магнитосопротивления [2], квантово-размерные эффекты [3,4]. Однако не менее важными являются вопросы о самоорганизации и стабильности наноконтактов [5]. Экспериментально наноконтакты получают обычно или с помощью техники механически управляемого разрыва [6], или с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [7]. Во втором случае с помощью электронного пучка в тонкой металлической пленке выжигают два отверстия, создавая тем самым тонкий перешеек (1–2 nm), который затем без внешнего воздействия разрывается. Подчеркнем, что данный метод представляется сегодня единственно возможным способом создания наноконтактов для технического применения.

В настоящее время теоретические подходы к исследованию самоорганизации наноконтактов в основном ограничены или расчетами методом молекулярной динамики (МД) с использованием полуэмпирических потенциалов [8–10], или расчетами в рамках теории функционала электронной плотности [11,12], причем в обоих случаях моделируются истончение и разрыв контакта в результате его удлинения. Однако при создании контакта методом ПЭМ его удлинения не происходит. В данном случае истончение контакта связано исключительно с диффузией атомов в самом контакте. Кроме того, процесс формирования наноконтакта занимает, как правило, время порядка 1 min [13]. Для моделирования столь долгого промежутка времени необходимо выполнить порядка 10^{16} МД-шагов, что является принципиально

невозможным при современном уровне развития вычислительной техники.

2. Компьютерное моделирование

В настоящей работе мы предлагаем эффективную методику моделирования процесса формирования металлических наноконтактов, основанную на использовании кинетического метода Монте-Карло (КММК) [14]. При этом для нахождения энергетических барьеров для основных диффузионных событий использован метод МД. Такой подход к исследованию поверхностной диффузии атомов и самоорганизации различных наноструктур получил в последнее время широкое применение и хорошо зарекомендовал себя как для гомогенных, так и для гетерогенных систем [15,16].

При вычислении энергетических барьеров были использованы многочастичные межатомные потенциалы, полученные в приближении сильной связи [17]. Отметим, что данные потенциалы успешно применялись при исследовании свойств различных наноструктур [18,19]. Параметры межатомного потенциала, подогнанные под поверхностные свойства золота, взяты из работы [20].

После нахождения энергетических барьеров частоты диффузионных событий вычисляются по формуле

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_D — диффузионный барьер, рассчитанный методом МД, v_0 — частотный префактор, k — постоянная Больцмана, T — температура наноконтакта.

Описанный выше метод является в принципе абсолютно точным [14] в том случае, если частоты всех возможных событий заново вычисляются на каждом

шаге КММК-алгоритма. Однако КММК в его точной формулировке обладает очень низкой производительностью и на практике почти никогда не используется. Для того чтобы сделать КММК-алгоритм достаточно эффективным для моделирования формирования наноконтакта, авторы были вынуждены пойти на следующие упрощения.

Во-первых, мы считаем, что атомы золота могут располагаться только в узлах идеальной ГЦК-решетки. Это предположение накладывает существенное ограничение на возможности нашего КММК, поскольку у достаточно тонких наноконтактов кристаллическая структура полностью разрушается [21]. Однако до тех пор пока кристаллическая структура контакта сохраняется, мы можем пользоваться КММК-алгоритмом. При этом необходимо регулярно определять равновесную конфигурацию контакта методом МД. Как только появляются существенные отклонения структуры контакта от идеальной ГЦК-решетки, вычисления прекращаются.

Во-вторых, в рамках нашей модели мы рассматриваем только события, связанные с прыжками одиночных атомов в ближайшие соседние узлы ГЦК-решетки, не занятые другими атомами. Следует отметить, что наряду с диффузией одиночных атомов возможны и более сложные события, учет которых, конечно, необходим для получения количественно точных результатов. Однако для качественного объяснения формирования наноконтактов предположение о диффузии только одиночных атомов является вполне приемлемым, как видно далее из сравнения с экспериментальными результатами.

В-третьих, мы полагаем, что величина энергетического барьера для прыжка атома полностью определяется числом его ближайших соседей в начальном и конечном положении и не зависит от их расположения. В-четвертых, частотные префакторы считаются одинаковыми для всех событий и равными 10^{12} Hz. Последние два допущения являются общепринятыми при моделировании самоорганизации наноструктур с помощью КММК [15]. В результате в нашей модели остается 124 типа событий с различными энергетическими барьерами E_D и одинаковыми префакторами ν_0 .

Итак, в нашей модели атомы могут совершать прыжки только из ГЦК-узлов в соседние ГЦК-узлы. Такое предположение может показаться сомнительным в случае диффузии одиночного атома по поверхности (111). Действительно, в этом случае атом будет совершать короткие прыжки из ГЦК- в ГПУ-узлы и обратно с практически одинаковыми по величине и очень низкими барьерами $E_D^{short} = 0.10$ eV. Однако поскольку размеры граней (111) на поверхности наноконтакта весьма малы, а скорость диффузии атома по поверхности (111) высока, вероятность встречи двух атомов в ГПУ узлах пренебрежимо мала. Поэтому мы можем считать, что диффузия атомов по поверхности (111) происходит посредством „длинных“ прыжков из ГЦК- в ГЦК-узлы. При этом необходимо подобрать диффузионный барьер E_D^{long}

для этих прыжков таким образом, чтобы получить правильный коэффициент диффузии D атома по поверхности (111). Коэффициент диффузии одиночного атома по поверхности кристалла равен

$$D = \frac{n \langle l^2 \rangle}{2d} \nu, \tag{2}$$

где $\langle l^2 \rangle$ — средний квадрат длины прыжка атома, n — число направлений диффузии атома, $d = 2$ — размерность движения атома, ν — частота прыжка атома, определяемая выражением (1). Учитывая, что $n^{short} = 3$, $n^{long} = 6$, $\langle l^2 \rangle^{short} = a^2/6$ и $\langle l^2 \rangle^{long} = a^2/2$, где a — постоянная решетки, из равенства $D^{short} = D^{long}$ получим

$$E_D^{long} = E_D^{short} + kT \ln 6. \tag{3}$$

При комнатной температуре $E_D^{long} = 0.15$ eV, т.е. превышает величину E_D^{short} в 1.5 раза.

3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам нашего моделирования, процесс формирования наноконтакта методом ПЭМ можно условно разделить на четыре этапа. Рассмотрим их более подробно.

Тонкий перешеек между двумя отверстиями в пленке золота сразу после их выжигания представляет собой ГЦК-кристалл, ограниченный гранями (100), (110) и (111), который в общем случае может иметь все возможные ребра между этими гранями. Однако, как видно из таблицы, не все положения атомов в таком кристалле эквивалентны. Наименьшей энергией связи обладают атомы, располагающиеся на ребрах между гранями (110) и (110), (100) и (110), (100) и (100). Поэтому на первом этапе формирования наноконтакта происходят низкобарьерные события, отвечающие за переход атомов с этих ребер на грани кристалла. В результате к концу первого этапа формирования поверхность

Число ближайших соседей и энергия связи атомов золота, находящихся в верхнем слое поверхностей (100), (110) и (111), а также на ребрах между этими поверхностями

Грань	Число соседей	Энергия связи, eV
(110)	7	3.99
(100)	8	4.17
(111)	9	4.36
Ребра между гранями	Число соседей	Энергия связи, eV
(110) и (110)	5	3.53
(100) и (110)	5	3.54
(100) и (100)	5	3.65
(111) и (110)	7	4.00
(111) и (100)	7	4.02
(111) и (111)	7	4.04

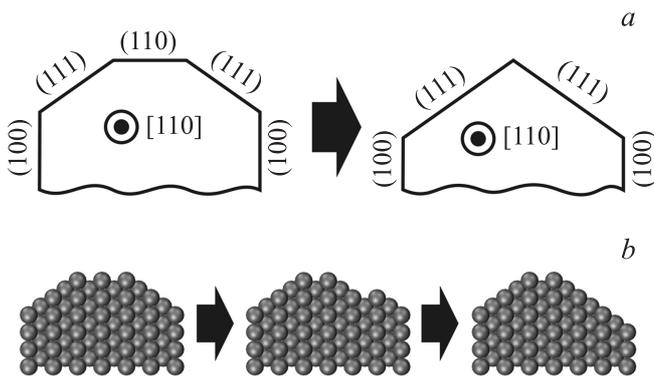


Рис. 1. Схематическое (а) и более детальное (b) изображения части золотого наноконтакта в процессе эволюции. Показана часть сечения контакта, перпендикулярного направлению [110].

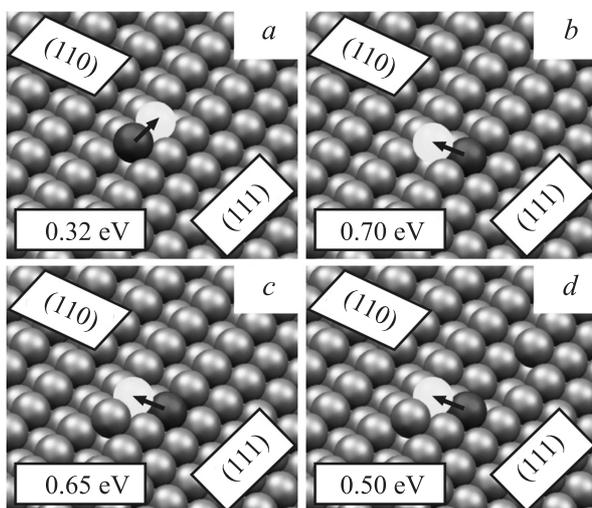


Рис. 2. Основные диффузионные события, отвечающие за сокращение поверхностей (110) золотых наноконтактов. *a* — диффузия атомов по поверхности (100); *b–d* — переходы атомов с ребра между гранями (110) и (111) на поверхность (110). Темные шары обозначают начальное положение атомов, светлые — конечное.

контакта представляет собой совокупность граней (100), (110) и (111), расположенных теперь таким образом, что указанные выше нестабильные ребра отсутствуют. Часть поверхности такого контакта схематически изображена в левой части рис. 1, *a*.

На втором этапе формирования наноконтакта происходит сокращение площади граней (110), поскольку они являются наименее энергетически выгодными (см. таблицу). Этот процесс схематически изображен на рис. 1, *a*. Для того чтобы понять, каким именно образом происходит сокращение площади граней (110), рассмотрим диффузионные события, изображенные на рис. 2. Во-первых, отметим, что атомы золота имеют высокую подвижность в направлении, параллельном ребру

между гранями, поскольку энергетический барьер для прыжка атома, изображенного на рис. 2, *a*, составляет всего $E_D^{5 \rightarrow 5} = 0.32 \text{ eV}$.¹ Во-вторых, находящимся в ребре атомам энергетически выгоднее переходить на поверхность (110), чем на поверхность (111). Для перехода из ребра на поверхность (110) атому золота необходимо преодолеть энергетический барьер $E_D^{7 \rightarrow 4} = 0.70 \text{ eV}$, если поверхность (110) чистая, или $E_D^{7 \rightarrow 5} = 0.65 \text{ eV}$, если на поверхности (110) есть атом (рис. 2, *b, c*). После этого атомы, двигаясь вдоль ребра, уходят из области наноконтакта. В том случае, если в ребре уже отсутствует один или несколько атомов, то соседним атомам становится существенно проще перейти на поверхность (110). Так, например, вместо события, изображенного на рис. 2, *c*, будет происходить событие с энергетическим барьером $E_D^{6 \rightarrow 5} = 0.50 \text{ eV}$, показанное на рис. 2, *d*. Таким образом, за время порядка $\nu_0^{-1} \exp(E_D^{6 \rightarrow 5}/300 \text{ K}) \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ все атомы рассматриваемого ребра уйдут из области наноконтакта, оголяя тем самым другое такое же ребро между поверхностями (111) и (110). Описанный процесс будет повторяться до тех пор, пока все атомы, составляющие верхний слой поверхности (111), не уйдут из области контакта, как показано на рис. 1, *b*. При этом происходит сокращение площади граней (110) и (100) и увеличение площади плотноупакованной поверхности (111). Второй этап формирования наноконтакта заканчивается, когда у контакта не остается граней (110) (см. правую часть рис. 1, *a*). Длительность второго этапа формирования наноконтактов определяется диффузионными барьерами $E_D^{7 \rightarrow 4}$ и $E_D^{7 \rightarrow 5}$ и составляет при комнатной температуре время порядка 1 с.

Ребра между гранями (111) и (110), (111) и (111) в ГЦК-кристалле ориентированы в направлении [110], поэтому если исходный перешеек между отверстиями ориентирован также в направлении [110], то в результате самоорганизации формируется нанопровод, т.е. наноконтакт, однородный по толщине. При любой другой ориентации исходного перешейка формируется контакт в виде двух пирамид с перекрывающимися вершинами. Данный результат, полученный в рамках нашей КМК-модели, согласуется с экспериментальными данными о наноконтактах, полученными как методом ПЭМ, так и другими методами [7,8,13,21].

На третьем этапе формирования наноконтактов происходит постепенное их истончение, связанное с переходом атомов из ребер между гранями (100) и (111) на эти грани. Если грани (100) и (111) не имеют дефектов, то в рамках нашей модели подобные события оказываются невозможными, так как конечное состояние атома неустойчиво, и атом сваливается обратно в свое начальное положение. Поэтому истончение контакта может происходить либо вблизи края контакта, либо в наиболее тонком месте посередине контакта. Характерные события, отвечающие за истончение контакта,

¹ Здесь и далее верхний индекс $n \rightarrow m$ означает, что атом имеет n ближайших соседей в начальном положении и m в конечном.

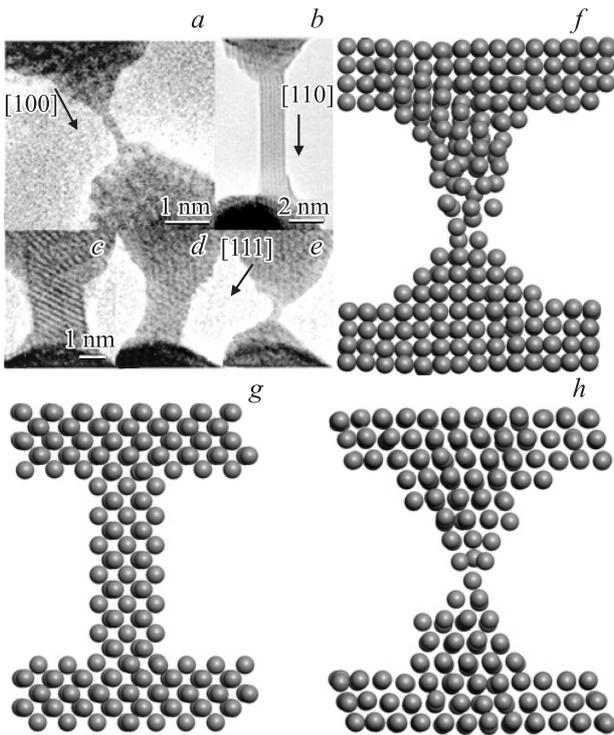


Рис. 3. Формирование золотых наноконтактов, ориентированных вдоль направлений [100] (a,f), [110] (b,g) и [111] (c–e, h). Изображения экспериментально полученных наноконтактов (a–e) взяты из работы [13].

имеют энергетические барьеры, близкие к E_D^{7-4} . Однако поскольку количество атомов, которые могут совершать такие прыжки, существенно меньше, чем на втором этапе, длительность третьего этапа формирования наноконтакта оказывается на порядок больше, чем второго, т.е. около 1 min. Третий этап заканчивается при разрушении кристаллической структуры контакта.

Четвертым этапом формирования наноконтакта можно считать его эволюцию в некристаллической фазе вплоть до формирования одноатомного наноконтакта. Как уже отмечалось выше, наша КММК-модель не может описывать эволюцию контакта на этой стадии формирования. Поэтому для удобства сравнения результатов нашего моделирования с экспериментальными данными эволюция контакта на четвертом этапе была смоделирована с помощью алгоритма Метрополиса [22]. При этом перемещение атома на каждом шаге алгоритма ограничивалось максимальным значением 1 Å. Такой подход широко используется, например, при моделировании деформации аморфных полимеров [23]. Время формирования одноатомного наноконтакта во всяком случае меньше, чем время истончения контакта, имеющего кристаллическую структуру. Действительно, при разрушении кристаллической структуры количество возможных диффузионных событий многократно возрастает, а следовательно, появляются и низкобарьерные

события, приводящие к достаточно быстрому формированию одноатомного контакта.

На рис. 3 приведены результаты нашего компьютерного моделирования² и изображения экспериментально наблюдаемых наноконтактов [13], полученных методом ПЭМ. Лучше всего результаты моделирования согласуются с экспериментом, если контакт ориентирован вдоль направления [110] (рис. 3, b, g). В этом случае формируются нанопровода, сохраняющие кристаллическую структуру. Если же контакты ориентированы в направлениях [100] (рис. 3, a, f) или [111] (рис. 3, e, h), то формируется атомный контакт между вершинами двух пирамидок. Следует отметить, что кристаллическая структура контактов, ориентированных в направлении [100] (рис. 3, f), нарушается значительно сильнее, чем структура контактов, ориентированных в направлении [111] (рис. 3, h). Этот результат также хорошо согласуется с экспериментальными данными [13,21].

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе мы предлагаем КММК-модель для моделирования процесса образования наноконтактов, получаемых в эксперименте методом ПЭМ. Предлагаемая модель является, с одной стороны, достаточно простой для моделирования контактов, состоящих из большого числа атомов, а с другой — достаточно точной для воспроизведения следующих основных закономерностей, наблюдаемых в эксперименте. Во-первых, как видно из рис. 3, форма контактов, полученных в результате моделирования, хорошо согласуется с формой наблюдаемых наноконтактов [13,21]. Во-вторых, согласно нашим оценкам, время формирования наноконтакта при комнатной температуре по порядку величины равно 1 min, что также находится в хорошем согласии с экспериментом [13]. Использование предложенного нами подхода позволило разделить процесс формирования наноконтакта на четыре основных этапа и выделить основные диффузионные события, отвечающие за самоорганизацию контакта. Тем самым мы на атомном уровне объяснили причины формирования контактов различной формы при разной их ориентации.

Еще раз подчеркнем, что для моделирования образования наноконтактов, полученных методом ПЭМ, оказывается принципиально неприменимым метод МД. Поэтому предлагаемая нами КММК-модель является по сути первым численным методом, удовлетворительно описывающим формирование наноконтактов в данном случае.

² Отметим, что на рис. 3, f–h приведены результаты моделирования в относительно малых модельных ячейках, содержащих около 1000 атомов. Это было сделано только для того, чтобы читателю была лучше видна атомная структура контакта, хотя предложенная нами КММК-модель позволяет проводить моделирование в существенно больших модельных ячейках, содержащих десятки и даже сотни тысяч атомов.

Список литературы

- [1] N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek. *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [2] H.D. Chopra, M.R. Sullivan, J.N. Armstrong, S.Z. Hua. *Nature Mater.* **4**, 832 (2005).
- [3] M. Czerner, A. Bagrets, V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, I. Mertig. *Phys. Rev. B* **74**, 115 108 (2006).
- [4] V.S. Stepanyuk, P. Bruno, A.L. Klavsyuk, A.N. Baranov, W. Hergert, A.M. Saletsky, I. Mertig. *Phys. Rev. B* **69**, 033 302 (2004).
- [5] T. Nakazumi, Y. Wada, M. Kiguchi. *Nanotechnology* **23**, 405 702 (2012).
- [6] J.M. Krams, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, L.J. De Jongh. *Nature* **375**, 767 (1995).
- [7] V. Rodrigues, F. Sato, D.S. Galvao, D. Ugarte. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255 501 (2007).
- [8] M.J. Lagos, F. Sato, P.A.S. Autreto, D.S. Galvao, V. Rodrigues, D. Ugarte. *Nanotechnology* **21**, 485 702 (2010).
- [9] А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий. *Письма в ЖЭТФ* **91**, 169 (2010).
- [10] А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий. *ФТТ* **53**, 2237 (2011).
- [11] F. Tavazza, L.E. Levine, A.M. Chaka. *J. Appl. Phys.* **106**, 043 522 (2009).
- [12] К.М. Цысарь, Д.И. Бажанов, А.М. Салецкий, V.S. Stepanyuk, W. Hergert. *ФТТ* **52**, 593 (2010).
- [13] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [14] A.F. Voter. *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).
- [15] S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky. *Phys. Rev. B* **79**, 115 433 (2009).
- [16] S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky. *Phys. Rev. B* **80**, 245 412 (2009).
- [17] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [18] S. Pick, P.A. Ignatiev, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, V.S. Stepanyuk, P. Bruno. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 446 001 (2007).
- [19] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 560 (2009).
- [20] C. Goyhenex, H. Bulou. *Phys. Rev. B* **63**, 235 404 (2001).
- [21] Y. Kondo, K. Takayanagi. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [22] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [23] C. Chui, M.C. Boyce. *Macromolecules* **32**, 3795 (1999).