

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Исследование механических и электронных свойств Ag–Au и Co–Au наноконтактов методом первопринципной молекулярной динамикиЕ. М. Смелова^a, А. Л. Клавсюк, К. М. Цысарь, А. М. Салецкий*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.**E-mail: ^asmelova@physics.msu.ru*

Статья поступила 05.12.2011, подписана в печать 31.10.2012.

Методом первопринципной молекулярной динамики исследованы атомная и электронная структуры AgAuAg, AuAgAg и CoAuCo, AuCoCo смешанных наноконтактов. Определены характерные межатомные расстояния в контактах в зависимости от их компонентного состава. Показана взаимосвязь между структурными и электронными свойствами смешанных наноконтактов. Обнаружено образование устойчивых связей между атомами разных элементов в цепи контакта, которое позволяет объяснить причину стабилизации и увеличение прочности контакта при больших значениях межатомных расстояний. Показано, что добавление атомов Co в чистые золотые наноконтакты увеличивает их прочность (увеличивается значение силы, необходимой для разрыва контакта), а добавление атомов Ag приводит к увеличению диапазона межатомных расстояний, при которых возможно существование наноконтакта.

Ключевые слова: металлы, наноконтакты, нанопровода, поверхность, электронная структура, теория функционала электронной плотности, первопринципная молекулярная динамика, компьютерное моделирование.

УДК: 538.9. PACS: 73.21.Nb, 75.75.-с, 71.70.Ej.

Введение

В настоящее время большое внимание исследователей обращено к экспериментальному [1–7] и теоретическому [8–14] изучению свойств и процессов формирования металлических наноконтактов (НК). Наиболее стабильные одномерные структуры могут быть сформированы из золота благодаря его низкой реакционной способности [1–3]. Однако часто стабильные однокомпонентные НК не обладают желаемыми свойствами, например, такими как магнетизм, поэтому появляется новая область исследований — формирование и изучение свойств смешанных НК и нанопроводов [4, 5, 8–10]. Впервые стабильный при комнатных температурах смешанный НК, состоящий из атомов золота и серебра, был получен в экспериментальной работе [5]. Образование таких наноструктур возможно благодаря тому, что в них наблюдается смешение элементов, которые отсутствуют в кристаллическом состоянии. В экспериментальных работах были сформированы стабильные одномерные смешанные Ag–Au и Co–Au НК и зафиксировано увеличение стабильности НК при смешении атомов разных элементов [6, 7]. При этом в смешанном квазиодномерном НК из атомов золота и кобальта было зафиксировано гигантское магнетосопротивление, зависящее от компонентного состава, и показана возможность управления проводящими и магнитными свойствами за счет изменения состава НК [7]. Таким образом, на сегодняшний день весьма актуальным представляется проведение как экспериментальных, так и теоретических исследований с целью определения свойств смешанных НК.

Цель настоящей работы — исследование механических и электронных свойств смешанных НК (AgAuAg, AuAgAg и CoAuCo, AuCoCo), их устойчивости к де-

формациям и установление зависимости механических свойств НК от их компонентного состава.

1. Компьютерное моделирование

В настоящей работе все расчеты выполнены с помощью программы Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [15], которая основана на методе первопринципной молекулярной динамики. В программе VASP заложено самосогласованное решение системы уравнений Кона–Шэма в базе плоских волн. Для расчета полной энергии системы проводилось интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке k -точек $4 \times 4 \times 1$, построенной по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [16]. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено с помощью метода тетраэдров с коррекцией Блехла [17, 18]. Все представленные в работе вычисления выполнены с использованием приближения обобщенных градиентов [17] для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и PAW-потенциалов (projector augmented wave) [18].

Чистые золотые наноконтакты моделируются в соответствии с экспериментальными работами [1–3], в которых трехатомные НК были сформированы при комнатной температуре между золотыми электродами со структурой поверхности (100). Крайние атомы контакта, ближайшие к поверхности, находятся в ГЦК-узлах, а центральный атом — на одной оси с крайними атомами. Мы исследовали смешанные наноконтакты (AgAuAg, AuAgAg и CoAuCo, AuCoCo-порядок атомов в цепи контакта соответствует последовательности элементов в названии), ограничиваясь рассмотрением 3-атомной цепи, расположенной между двумя золотыми электродами в соответствии с результатами экспериментальных [5–7] и теоретических [11–14] работ.

2. Результаты и их обсуждение

В работе исследованы основные характеристики, описывающие механические и электронные свойства НК: энергию связи, распределение межатомных расстояний, силу разрыва и распределение электронной плотности в НК. Рассмотрим вначале процесс растяжения и последующего разрыва трехатомного чистого золотого НК. Процесс растяжения наноконтакта моделировался путем увеличения расстояния между электродами с шагом 0.01 Å. Сила упругости, возникающая в НК, определялась как градиент потенциальной энергии при изменении расстояния между электродами на 0.005 Å. Максимальное значение силы упругости определяет силу разрыва и как следствие — момент разрыва [11, 12]. Расчеты показали, что разрыв контакта в цепи происходит при его растяжении до расстояния между электродами, равного 9.46 Å, при этом сила разрыва равна $0.88 \cdot 10^{-9}$ Н. Значение энергии связи золотого НК при растяжении меняется в интервале от -2.8 до -2.7 эВ. Энергия связи вычислялась по формуле

$$E = \frac{E_{\text{tot}} - E_{\text{el}} - E_{\text{chain}}}{3},$$

где E_{tot} — полная энергия всей системы, E_{el} — энергия электродов, E_{chain} — сумма энергий изолированных атомов, входящих в трехатомный НК. Представленные результаты указывают на то, что при комнатных температурах возможно образование стабильных золотых НК, что и подтверждается рядом экспериментальных работ [1–3].

В нашей работе рассмотрены случаи с двумя встроенными атомами Ag и Co в цепь золотого НК, отличающиеся последовательностью атомов в цепи. Далее в работе эти конфигурации будут обозначаться (AuAgAg)(AgAuAg) и (AuCoCo)(CoAuCo) — порядок атомов в цепи контакта соответствует последовательности элементов в названии. Исследование показало, что переход к системе двух проводов (при сжатии наноконтактов) для всех исследуемых систем происходит при межатомном расстоянии 1.6 Å. Было обнаружено, что химический состав цепи контакта критически не влияет на момент перехода к системе двух цепей.

В работе была проведена оценка стабильности трехатомных НК AuAuCo и AuAuAg. Однако наше исследование показало, что данные конфигурации являются неустойчивыми относительно деформации «растяжение–сжатие» и уже при незначительном растяжении цепь НК разрывается между атомами золота. Оценка полной энергии системы показала, что данная последовательность атомов в цепи НК является энергетически невыгодной в сравнении со всеми исследованными конфигурациями. Поэтому далее в работе проводится анализ только конфигураций цепи контакта AuAgAg, AuCoCo, AgAuAg, CoAuCo.

В эксперименте разрыв контакта — это протяженный во времени процесс, соответствующий диапазону межатомных расстояний, в котором изменяются все характерные физические свойства контакта. При этом следует отметить, что нарушение симметрии в рамках используемой методики вычислений и принятой расчетной точности мы определяем с точностью до 0.1 Å.

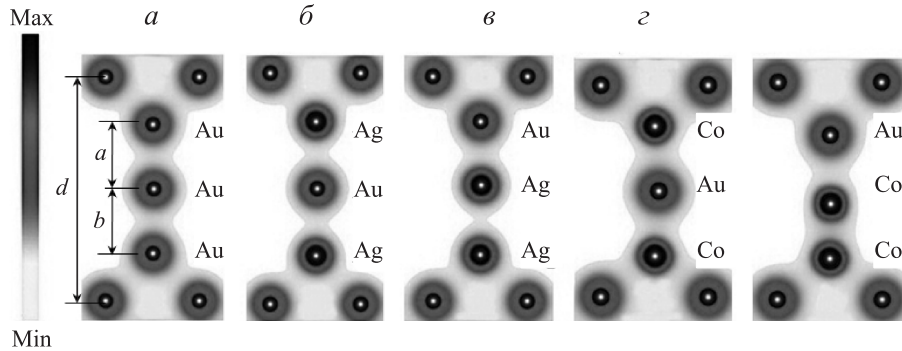
Разрыв связи между центральным и крайним атомами приводит к последующему притяжению крайнего атома к поверхности электрода. В равномерных конфигурациях (AgAuAg и CoAuCo) ввиду симметричного распределения электронной плотности в цепи контакта относительно центрального атома неоднородное распределение межатомных расстояний устанавливается в момент нарушения симметрии электронной плотности, т.е. непосредственно перед разрывом контакта. Смещение центрального атома в случае расчетов симметричных структур контакта носит флуктуационный характер, и вероятность смещения в обе стороны одинакова. Расчеты в программном коде VASP устроены так, что при динамических вычислениях производится случайное малое отклонение атома в любую сторону вдоль оси контакта, которое в дальнейшем приводит (или не приводит) к значительному смещению атома к поверхности электрода. Физическая причина смещения атома заключена в различии атомного окружения у центрального и крайнего атомов в цепи контакта.

Рассмотрим механические свойства смешанных Ag–Au НК. В первую очередь были проведены расчеты энергии связи. Значение энергии связи для конфигурации AgAuAg между атомами Au и Ag при растяжении меняется от -2.5 до -2.4 эВ. Также рассматриваемые конфигурации менее выгодны энергетически по сравнению с чистым золотым НК. Наличие атомов серебра приводит к тому, что разрыв контактов AgAuAg и AuAgAg наступает при больших расстояниях d между электродами 9.83 и 9.85 Å соответственно, чем в чистом золотом НК. В таблице представлены значения сил разрыва и межатомных расстояний в смешанных трехатомных НК непосредственно перед разрывом. Как видно из таблицы, наличие атомов серебра приводит к уменьшению прочности контакта, так как значения силы разрыва составляют $0.76 \cdot 10^{-9}$ Н для AgAuAg и $0.55 \cdot 10^{-9}$ Н для AuAgAg, что ниже значения силы разрыва чистого золотого НК $0.88 \cdot 10^{-9}$ Н.

Сила разрыва трехатомного НК и расстояние между атомами непосредственно перед разрывом НК
(a — расстояние от первого атома до центрального,
 b — расстояние от третьего атома до центрального,
 d — расстояние между электродами (рисунок))

Конфигурация	$F, 10^{-9}$ Н	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
AuAuAu	0.88	2.73	2.73	9.46
AgAuAg	0.76	2.82	2.82	9.83
AuAgAg	0.55	2.79	3.05	9.85
CoAuCo	1.08	2.62	2.62	8.58
AuCoCo	1.00	2.72	2.17	8.59

Исследование геометрии НК AgAuAg показало, что непосредственно перед разрывом в его цепи происходит перераспределение межатомных расстояний. Расстояние между атомами серебра и поверхностями электродов ($1.9 \div 2.1$ Å) при растяжении контакта изменяются симметрично вплоть до момента его разрыва. Расстояния между атомами серебра и золота при растяжении также изменяются симметрично. Однако непосредственно перед разрывом в цепи происходит



Распределение электронной плотности для трехатомных контактов в момент перед разрывом: AuAuAu, $d = 9.46 \text{ \AA}$ (а); AgAuAg, $d = 9.83 \text{ \AA}$ (б); AuAgAg, $d = 9.85 \text{ \AA}$ (в); CoAuCo, $d = 8.58 \text{ \AA}$ (г); AuCoCo, $d = 8.59 \text{ \AA}$ (д)

смещение центрального атома золота в сторону одного из электродов к атому серебра. Расстояние между центральным атомом золота и атомом серебра сильно увеличивается, что приводит к нарушению симметрии и разрыву. Наиболее сильное перераспределение межатомных расстояний происходит в конфигурации AuAgAg. При этом расстояние между атомом золота и центральным атомом серебра практически не изменяется, также как и расстояние между крайними атомами и поверхностями электродов. Увеличение длины НК происходит главным образом за счет значительного увеличения расстояния между атомами серебра, приводящего к разрыву контакта, при расстояниях между электродами более чем 9.85 \AA .

Для установления связи между электронными и механическими свойствами НК был проведен расчет распределения электронной плотности. На рисунке представлено распределение электронной плотности для всех исследуемых конфигураций в момент разрыва НК. Рассмотрим конфигурацию AgAuAg. На рис. 1, б видно, что наибольшая электронная плотность в системе сосредоточена на связи Au–Ag, при этом электронная плотность между атомами золота и серебра в конфигурации AgAuAg меньше, чем между атомами золота в чистом золотом НК (рисунок, а, б). Это объясняет причину уменьшения силы, необходимой для разрыва смешанного контакта AgAuAg при его растяжении в сравнении с чистым золотым (таблица). Симметричное распределение электронной плотности между центральным атомом золота и крайними атомами серебра ведет к равномерному изменению межатомных расстояний при растяжении контакта вплоть до критических значений 2.8 \AA . Это обеспечивает увеличение области существования смешанных AuAg НК. При растяжении до критических значений дальнейшее симметричное вытягивание становится энергетически невыгодно, и центральный атом смещается в сторону одного из электродов. В конфигурации AuAgAg (рисунок, в) максимальная электронная плотность в системе сосредоточена на связи Au–Ag, а минимальная — на связи между атомами серебра. Из-за слабой связи между атомами Ag межатомное расстояние Ag–Ag при растяжении контакта быстро увеличивается, что и приводит к разрыву цепи контакта AuAgAg на связи Ag–Ag. Электронная плотность в цепи контакта AuAgAg распределена неравномерно, что приводит

к неравномерному распределению сил связи, а следовательно, и межатомных расстояний в цепи. Расстояние между атомами золота и серебра при этом возрастает медленнее, чем в AgAuAg, что обеспечивает несколько большую область существования контакта в конфигурации AuAgAg, чем в конфигурации AgAuAg.

Рассмотрим свойства смешанных Co–Au НК. Энергия связи при растяжении смешанного CoAuCo-контакта между атомами Au и Co ($-3.6 \div -3.3 \text{ эВ}$) превышает энергию связи между атомами золота ($-2.8 \div -2.7 \text{ эВ}$) в чистом золотом НК на всем диапазоне межатомных расстояний. Это означает, что значение силы разрыва увеличится по сравнению с чистым золотым НК (таблица) и соответственно равны $1.08 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$ для CoAuCo и $1 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$ для AuCoCo.

Анализ геометрии CoAuCo выявил, что при растяжении расстояние между атомами Co и поверхностью электрода практически не изменяется и остается равным 1.59 \AA (в чистом золотом НК это расстояние равно 2.0 \AA). Расстояние между атомами Au и Co изменяется симметрично при растяжении электродов. При расстоянии между электродами 8.6 \AA происходит резкое смещение атома золота в сторону одного из атомов Co, приводящее к разрыву НК. Для смешанного НК AuCoCo при растяжении сильно изменяется только расстояние между атомами золота и кобальта, при этом разрыв контакта наступает при расстоянии между электродами 8.59 \AA на связи Au–Co. Расстояние между атомом Co и поверхностью практически не изменяется и остается равным 1.6 \AA . Также как остается постоянным расстояние между атомом Au и поверхностью 2 \AA . Расстояние между атомами Co не изменяется при растяжении и остается равным 2.08 \AA .

Для объяснения выявленных механических свойств смешанных CoAuCo и AuCoCo НК было исследовано распределение электронной плотности в момент разрыва контакта (рисунок, г, д). На рис., г видно, что для конфигурации CoAuCo электронная плотность, сосредоточенная между атомами золота и кобальта, больше, чем между атомами золота в чистом золотом наноконтакте (рисунок, а). Это объясняет повышенную прочность смешанных Co–Au НК. Из-за сильного взаимодействия между атомами Co с атомами электродов атомы Co сильно притягиваются к поверхности электрода, что ведет к раннему разрыву данной configura-

ции. Это объясняет уменьшение диапазона межатомных расстояний, допускающих существование смешанных Co–Au НК по сравнению с чистым золотом. Исследования распределения электронной плотности для конфигурации AuCoCo (рисунок, *д*) показало, что наибольшая электронная плотность сосредоточена между атомами Co и разрыв такой конфигурации происходит между атомами кобальта и золота.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние компонентного состава НК на силу разрыва и соответствующие межатомные расстояния. Показана взаимосвязь между структурными и электронными свойствами смешанных НК. Обнаружено образование устойчивых связей между атомами разных элементов в цепи контакта, позволяющее объяснить причину стабилизации при больших значениях межатомных расстояний и увеличение его прочности. Показано, что в смешанных НК добавление атомов Co увеличивает прочность контакта по сравнению с чистым золотом (увеличивается значение силы, необходимой для разрыва НК), а добавление атомов Ag приводит к увеличению диапазона межатомных расстояний, при которых возможно существование смешанного НК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-02-31115-мол-а, 11-02-12256-офи-м) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (госконтракт № 8540).

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

Список литературы

1. Ohnishi H., Kondo Y., Takayanagi K. // Nature. 1998. **395**. P. 780.
2. Rodrigues V., Ugarte D. // Phys. Rev. B. 2001. **63**. P. 073405.
3. Lagos M.J., Sato F., Autreto P.A.S. et al. // Nanotechnology. 2010. **21**. P. 485702.
4. Enomoto A., Kurokawa S., Sakai A. // Phys. Rev. B. 2002. **65**. P. 125410.
5. Bettini J., Sato F., Coura P.Z. et al. // Nature Nanotechnology. 2006. **1**. P. 182.
6. Sokolov A., Zhhang C., Tsybal E.Y. et al. // Nature Nanotechnology. 2007. **2**. P. 171.
7. Egle S., Vacca C., Pernau H.F. et al. // Phys. Rev. B. 2010. **81**. P. 134402.
8. Geng W.T., Kim K.S. // Phys. Rev. B. 2003. **67**. P. 233403.
9. Miura Y., Mazzarello R., Corso A.D. et al. // Phys. Rev. B. 2008. **78**. P. 205412.
10. Klavsyuk A.L., Kolesnikov S.V., Gainullin I.K., Saletsky A.M. // Eur. Phys. J. B. 2012. **85**. P. 331.
11. Клавсюк А.Л., Колесников С.В., Смелова Е.М., Салецкий А.М. // Физ. тверд. тела. 2011. **53**. С. 2237.
12. Клавсюк А.Л., Колесников С.В., Смелова Е.М., Салецкий А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2010. **91**. С. 169.
13. Смелова Е.М., Цысарь К.М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2011. **93**. С. 144.
14. Цысарь К.М., Смелова Е.М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М. // Письма в ЖЭТФ. 2011. **94**. С. 246.
15. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 11169.
16. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. **13**. P. 5188.
17. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C. et al. // Rev. Mod. Phys. 1992. **64**. P. 1045.
18. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1996. **50**. P. 17953.

Mechanical and electronic properties of Ag–Au and Co–Au alloy nanocontacts: *Ab initio* molecular dynamics study

E. M. Smelova^a, A. L. Klavsyuk, K. M. Tsysar, A. M. Saletsky

Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a smelova@physics.msu.ru.

Atomic and electronic structure of Ag–Au and Co–Au nanocontacts were investigated with *ab initio* molecular dynamics method. Identified the most typical interatomic distances depending on component composition of nanocontacts. It was shown the interplay between structural and electronic properties of alloy nanocontacts. We have investigated the mechanism of the formation of a stable bonds between atoms of different elements in the chain of nanocontact, which explain the reason for stabilization of the nanocontacts at large interatomic distances and an increase of its strength. It is found that the addition of Co atoms in the gold nanocontact increase its strength compared to the pure gold one (increases the value of the breaking force), and the addition of Ag atoms leads to an increase of the range of interatomic distances at which possible the existence of alloy Au–Ag nanocontacts.

Keywords: alloy nanowires, alloy nanocontacts, the density function theory, method of molecular dynamics.

PACS: 73.21.Hb, 75.75.–c, 71.70.Ej.

Received 5 December 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

Сведения об авторах

1. Смелова Екатерина Михайловна — ассистент; тел.: (495) 939-14-89, e-mail: smelova@physics.msu.ru.
2. Клавсюк Андрей Леонидович — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-14-89, e-mail: klavsyuk@physics.msu.ru.
3. Цысарь Ксения Михайловна — канд. физ.-мат. наук, ассистент; тел.: (495) 939-14-89, e-mail: smelovakm@physics.msu.ru.
4. Салецкий Александр Михайлович — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-24-37, e-mail: sam@physics.msu.ru.