

Влияние холодной обработки металла на проводимость наноконтактов платины, меди и серебра

О.И. Шкляревский, И.К. Янсон

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

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2012 г.

Холодная обработка металла, приводящая к его упрочнению и изменению ряда физических свойств на макроскопическом уровне, может оказывать существенное влияние на поведение проводимости нанопроволок, вытянутых из таких материалов, при их разрыве. Этот эффект исследован для Ag, Cu, Pt и ряда других металлов. Обнаружено влияние молекулярного водорода на характер разрыва нанопроволок серебра.

Холодна обробка металу, що приводить до його зміцнення і зміни ряду фізичних властивостей на макроскопічному рівні, може істотно впливати на поведінку провідності нанопроволок, які витягнуті з таких матеріалів, при їх розриві. Цей ефект досліджено для Ag, Cu, Pt і ряду інших металів. Виявлено вплив молекулярного водню на характер розриву нанопроволок срібла.

PACS: 73.40.Jn Контакты металл–металл;
61.46.+w Структура наноматериалов;
68.65.La Квантовые проволоки.

Ключевые слова: наноконтакты, нанопроволоки, проводимость.

1. Введение

Высокая стабильность механически контролируемых разрывных контактов (далее МСВJ — mechanically controllable break-junction), свойства которых подробно описаны в обзоре [1], позволяет исследовать электронный транспорт через микросужения и нанопроволоки (включая одноатомные цепочки [2]), образующиеся при разведении электродов МСВJ. Проводимость таких нанопроволок G определяется проводимостью наиболее тонкой части сужения, в которой количество атомов непрерывно уменьшается по мере увеличения расстояния между берегами контакта. Зависимость G от расстояния s между электродами имеет ступенчатый характер. При этом «плато» на кривой $G(s)$ соответствуют устойчивым конфигурациям атомов в поперечном сечении наноконтакта, а резкие скачки проводимости связаны с их перераспределением. Каждая из таких зависимостей имеет свои особенности, а общие закономерности в поведении $G(s)$ могут быть выявлены только в результате статистической обработки большого количества (от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч) экспе-

риментальных кривых. Для этого используется техника гистограмм проводимости, впервые предложенная в [3] и получившая дальнейшее развитие в работах, вошедших в [4] (см. также [1]). Максимумы на гистограммах проводимости определяются многократно повторяющимися конфигурациями атомов в сужении. Обычно их число не превышает 3–5 (в случае Cu, Ag, Au, Al), а для переходных металлов 1–3, причем максимум с наименьшей проводимостью соответствует одноатомному контакту. В зависимости от числа квантовых каналов и их прозрачности проводимость одноатомного контакта составляет от $\sim 0,8$ квантовой единицы проводимости $G_0 = 2e^2/h$ ($1/G_0 \approx 12,9$ кОм) для Al до 2,5–2,6 G_0 для Pb, Ta, Mo [4].

Обычно в качестве материала электродов МСВJ используется хорошо отоженная металлическая проволока. Ранее было обнаружено, что в случае холоднотянутых проволок золота [5] и алюминия [6], имеющих нанокристаллическую структуру, вид гистограмм проводимости резко изменяется. В частности, гистограммы проводимости золота демонстрируют осциллирующую структуру, состоящую из 19–20 пиков, фурье-анализ которой показывает наличие трех «частот» 0,8,

1,1 и $1,4 G_0^{-1}$. Это позволяет предположить, что нанопроволоки имеют структуру, формирующуюся вдоль основных кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Подобный вывод подтверждается результатами трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения [7]. Для Al число максимумов в гистограмме проводимости возрастает от 3–4 до 9–10, причем в данном случае мы имеем эквидистантные пики с расстоянием в $1,16 G_0$ между ними (Al имеет три квантовых канала проводимости), что хорошо совпадает с расчетами [8].

В настоящей работе представлены результаты экспериментов для МСВJ с электродами из холоднотянутой меди и серебра, обсуждено влияние молекулярного водорода на процесс разрыва нанопроволок из Ag и возможные причины отсутствия эффекта закалки для Pt.

2. Эксперимент

В качестве электродов МСВJ была использована Cu, Ag и Pt проволока диаметром 50–100 мкм и чистотой 99,99–99,995 (Goodfellow Corp. или Advent research Materials) трех видов: отожженная (temper annealed), неотожженная (temper as drawn) и холоднотянутая (temper hard). Измерение проводимости через нанопроволоку мы проводили при смещении на контакте в диапазоне 50–150 мВ с помощью I - V конвертера с коэффициентом преобразования 10^5 – 10^6 В/А, а результаты измерений (зависимости $G(s)$ и гистограммы проводимости) регистрировали в режиме реального времени с использованием карт системы сбора данных: NI-DAQ AT-MIO-16XE-50 на частоте 20 кГц или PCI-6036E на частоте до 200 кГц. Количество индивидуальных $G(s)$ зависимостей, необходимых для получения гистограмм высокого качества, обычно не превышало 10000–15000. Скорость измерений составляла 10–20 кривых в секунду и давала возможность проводить эксперимент за сравнительно небольшой отрезок времени, а разрядность используемых карт (16 бит) позволяла строить гистограммы с разрешением $0,01 G_0$ (ширина интервала группирования) в диапазоне $0,1$ – $10 G_0$.

Основные измерения проведены в криогенном ультравысоком вакууме при температуре 4,2 К. Влияние молекулярного водорода чистотой 99,9999 на характер зависимостей $G(s)$ и гистограмм Ag исследовано при температуре, стабилизированной в интервале 22–23 К.

3. Результаты и обсуждение

Как правило, гистограммы проводимости хорошо отожженной меди содержат не более 3–4 пиков, т.е. относительно стабильными и повторяющимися являются конфигурации, включающие до 4 атомов Cu (рис. 1(а)). Использование холоднотянутой медной проволоки в качестве электродов МСВJ позволяет получать гисто-

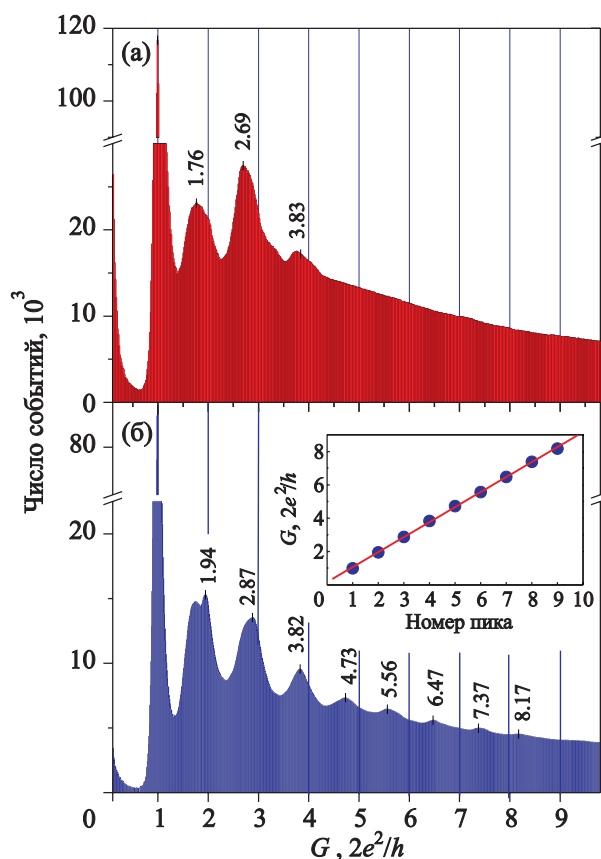


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Гистограммы проводимости МСВJ с электродами из отожженной (а) и холоднотянутой «temper hard» (б) медной проволоки, измеренные при 4,2 К. На вставке к (б) приведена линейная аппроксимация положения пика в зависимости от его номера.

граммы проводимости с числом пиков до 9 (рис. 1(б)). Эти пики практически эквидистантны с расстоянием между ними $\Delta G = (0,9 \pm 0,01) G_0$ (см. вставку на рис. 1(б)). Следует отметить гораздо более быстрое затухание амплитуды максимумов на гистограмме для Cu по сравнению с гистограммами для Au [5].

Гистограмма проводимости для отожженного серебра приведена на рис. 2(а) и во многом подобна аналогичным гистограммам отожженных Cu и Au. Аналогия сохраняется и для случая, когда в качестве электродов используется холоднотянутая проволока Ag. Количество пиков в гистограмме в этом случае возрастает до 10–11, а среднее расстояние между соседними максимумами до $\Delta G \approx 0,92 G_0$ (см. вставку на рис. 2(б)) Иными словами, проводимость нанопроволок серебра, меди и золота (исследованных ранее [5]) при равном количестве атомов в сужении приблизительно одинакова. По аналогии с работой [5] можно предположить, что серии максимумов в гистограммах проводимости Cu и Ag с $\Delta G \approx (0,91 \pm 0,02) G_0$ образуются для случая, когда ось нанопроволоки (контакта) ориентирована вдоль направления [100].

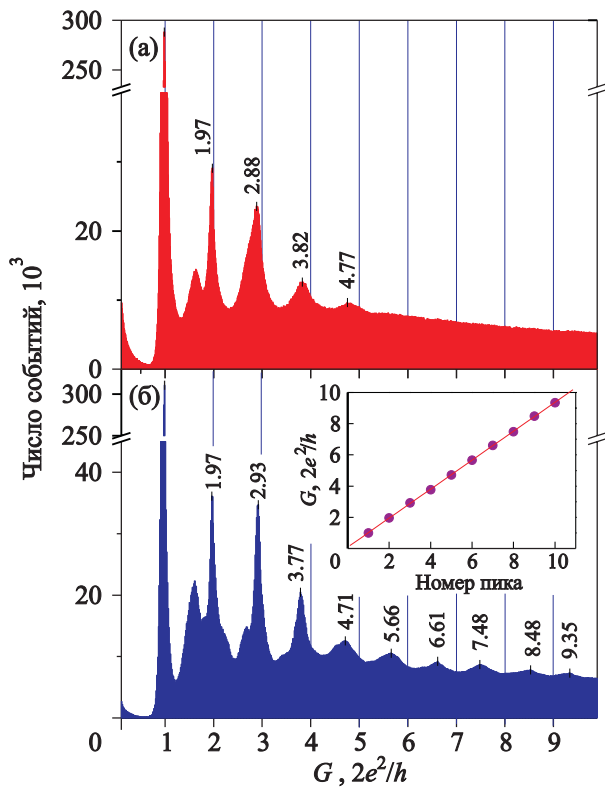


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Гистограммы проводимости МСВJ с электродами из отожженной (а) и холоднотянутой (б) серебряной проволоки, измеренные при 4,2 К. На вставке к (б) приведена линейная аппроксимация положения пика в зависимости от его номера.

При измерении гистограмм проводимости для МСВJ с электродами из закаленной серебряной проволоки в атмосфере водорода при давлении (измеряемом в верхней части криостата) от нескольких десятых Торр до 1000 Торр и температуре 22–23 К количество дополнительных устойчивых атомных конфигураций возрастает (рис. 3). В частности, появляются хорошо выраженные максимумы при значении проводимости 1,82, 2,20, 3,46, 5,56 и 6,4 G_0 , которые в гистограммах для отожженного серебра либо отсутствуют, либо имеют вид слабых особенностей. Необходимо отметить, что малая полуширина пиков при 1,82 и 1,97 G_0 говорит о том, что проводимость через такие контакты слабо меняется при изменении расстояния s между электродами. Гистограммы, измеренные при 23 К в высоком вакууме, практически не отличаются от приведенной на рис. 2(б), а следовательно, увеличение температуры не является причиной наблюдаемых изменений.

До сих пор влияние водорода или других газов наблюдали только для одноатомных цепочек. Например, серебро и медь образуют их при участии молекул кислорода [9]. За счет внедрения молекул O_2 в цепочки Ag и Cu их проводимость падает до 0,1 G_0 . Внедрение нескольких молекул водорода в цепочки этих металлов скачкообразно снижает их проводимость до 10^{-5} – 10^{-6} G_0

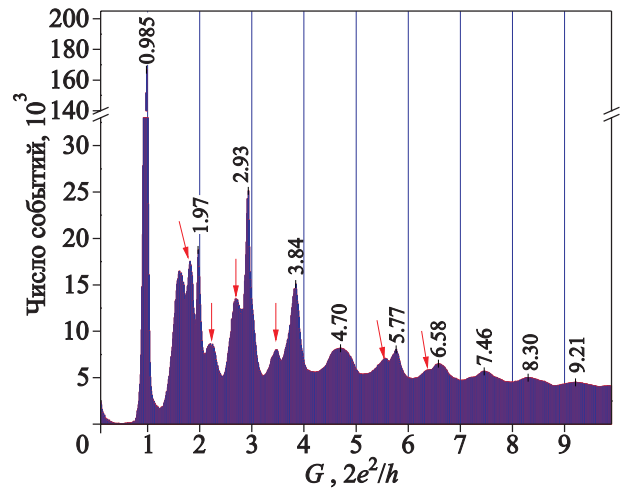


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Гистограмма проводимости МСВJ с электродами из холоднотянутой серебряной проволоки, измеренная при 23 К в атмосфере водорода при давлении 10 Торр. Стрелками отмечены новые максимумы, значения проводимости для которых приведены в тексте.

[10]. Формально, единственным типом взаимодействия между поверхностью серебра и молекулами водорода является ван-дер-ваальсовское. Ситуация, однако, меняется в случае кластеров Ag или нанопроволок малого диаметра где роль d -электронов существенно возрастает, и наночастицы серебра приобретают свойства катализаторов, более характерные для таких металлов, как платина или палладий [11,12]. При этом энергия взаимодействия молекул водорода с поверхностью металла (случай так называемой слабой обратимой хемосорбции [13]) может оказаться достаточной для того, чтобы увеличить вероятность появления устойчивых атомных образований в области проводимости 2–6 G_0 , когда все атомы в поперечном сечении нанопроволоки можно считать поверхностными. Дополнительные особенности, появляющиеся в гистограммах серебра при малых G в виде сателлитов при измерении в атмосфере водорода, не могут быть, по нашему мнению, связаны ни с одним из основных кристаллографических направлений. Согласно квазиклассической модели, использовавшейся в [5], они соответствуют незначительному изменению площади поперечного сечения нанопроволоки, которое может быть связано со смещением одного или нескольких атомов серебра в результате взаимодействия между поверхностными атомами Ag и молекулами водорода. Отметим, что для нанопроволок золота и меди подобный эффект не наблюдался, несмотря на то, что молекулы водорода активно взаимодействуют с одноатомными цепочками этих материалов [10], встраиваясь в них в процессе разведения электродов МСВJ.

Попытка компьютерной симуляции гистограмм проводимости серебра была предпринята в [14] для слу-

чая, когда разрыв нанопроволоки происходит вдоль направления [001] и значения $G \leq 4 G_0$. Результат расчета существенно отличается от экспериментальных данных. Доминирующим является максимум при $2,2 G_0$, в то время как особенности, которые могли бы соответствовать пикам при 1,5, 1,82 и 1,97 G_0 , проявляются в виде слабых структур на его склоне. Вероятно, наблюдаемое расхождение связано с несовершенством используемой модели и малым количеством (50) кривых проводимости, использовавшихся при построении гистограммы.

Фурье-анализ осциллирующей структуры в гистограммах меди и серебра затруднен из-за сравнительно малого количества наблюдаемых максимумов и обнаруживает лишь одну «частоту», близкую к $1,1 G_0^{-1}$, в отличие от трех частот, обнаруженных в гистограммах золота [5]. Это соответствует наблюдаемому расстоянию между пиками в $0,9 G_0$ и, как уже отмечалось ранее, разрыву нанопроволоки вдоль направления [100].

Как и в случае золота, расстояние Δs , необходимое для разрыва нанопроволок с начальной проводимостью $10 G_0$ возрастает для контактов из холоднотянутой меди и серебра по сравнению с отожженными Cu и Ag. Это обусловлено большим количеством стабильных промежуточных состояний. Однако величина этого возрастания относительно невелика и составляет 15–20% для серебра и не более 5–10% для меди по сравнению с полуторакратным ростом для Au.

Относительно небольшое (по сравнению с Au) влияние холодной обработки Cu и Ag на гистограммы этих металлов, особенно меди, может быть обусловлено рядом причин, например более низкой подвижностью поверхностных атомов. Ряд литературных данных [15] позволяет с известной степенью осторожности предположить, что атомы Au и Ag обладают более высокой подвижностью, нежели атомы меди. Об этом же прямо свидетельствует и возможность получения длинных одноатомных цепочек из золота, для встраивания в которые необходима высокая подвижность атомов Au, в то время как серебро лишь в редких случаях образует короткие (до трех атомов) цепочки [4]. Медь же в условиях высокого вакуума одноатомных цепочек не образует.

Еще одной причиной уменьшения эффекта может быть более высокая концентрация дефектов, образующихся при холодной обработке металла в нанокристаллах Cu и Ag, затрудняющая упорядочение атомов, необходимое для образования повторяющихся конфигураций в контакте.

Нами была предпринята попытка исследовать влияние холодной обработки на гистограммы проводимости переходных металлов. Как правило, такие гистограммы содержат не более одного–трех пиков. В этой работе мы приводим результаты для платины. Типичная гисто-

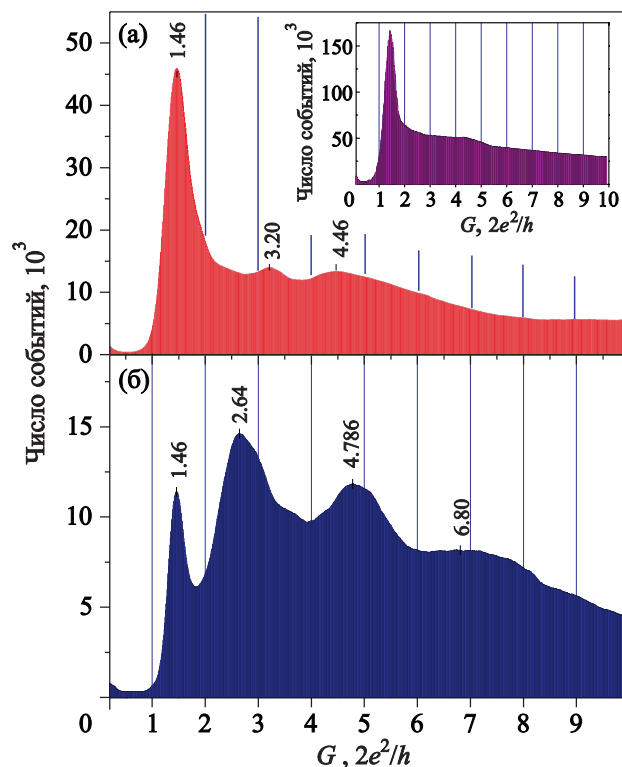


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Гистограмма проводимости МСВJ электродами из Pt. Отожженная коммерчески доступная платина. На вставке показан вид гистограммы проводимости после дополнительного длительного отжига платины (а). Гистограмма проводимости холоднотянутой Pt нанопроволоки (б).

грамма проводимости для Pt (отожженная проволока Advent research Material) представлена на рис. 4(а) и находится в разумном согласии с данными, приведенными в [4]. Дополнительный длительный отжиг Pt (72–120 часов при 570°C в высоком вакууме) приводит к тому, что в гистограмме проводимости зачастую сохраняется лишь единственный пик, соответствующий одноатомному контакту (вставка на рис. 4(а)). Использование в качестве электродов МСВJ холоднотянутой платины в большинстве случаев приводит к гистограммам, ненамного отличающимся от приведенных выше и содержащим 1–3 пика. Однако некоторые из гистограмм проводимости демонстрируют неожиданный результат: появление максимумов при произвольном значении проводимости. Обычно такие контакты неустойчивы, и количество индивидуальных кривых $G(s)$, которые удается использовать для построения гистограммы, не превышает 3000–5000. Мы полагаем, что данный эффект связан с тем, что в результате упрочнения Pt деформация электродов носит исключительно упругий характер и, более того, происходит проскальзывание поверхностей электродов относительно друг друга. При этом появление максимумов на гистограмме проводимости оказывается связанным с рельефом поверхности. Подобные

ложные максимумы мы наблюдали на гистограммах проводимости M_0 , T_0 и W при достаточно высоких значениях смещения (0,3–0,5 В) [16].

Таким образом, эффект холодной обработки исходного материала, сопровождающийся образованием нанокристаллической структуры, приводит к появлению дополнительных устойчивых атомных конфигураций в процессе разрыва нанопроволок из меди и серебра и связан с более высокой подвижностью атомов этих металлов на межкристаллитных границах. В большинстве случаев разрыв нанопроволок происходит вдоль направления [100]. Для серебра взаимодействие водорода с поверхностью нанопроволоки при предельно малых ее поперечных сечениях приводит к стабилизации дополнительных атомных структур. Процесс холодной обработки не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на гистограммы проводимости переходных металлов.

О.И.Ш. благодарен Ю.Г. Найдюку и Ю.А. Колесниченко за активное обсуждение данной статьи в процессе ее подготовки. Экспериментальная часть работы была выполнена в университете г. Неймегена, Нидерланды. Часть этой работы была поддержана Nanotechnology network in the Netherlands NanoNed и Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), которые финансово поддерживаются Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO). О.И.Ш. благодарен FOM and NWO за гостевой грант.

1. N. Agraït, A. Levy Yeyati, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
2. A.I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agraït, and J.M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
3. J.M. Krans, C.J. Muller, I.K. Yanson, Th.C.M. Govaert, R. Hesperand, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **48**, 14721(1993).
4. A.I. Yanson, *PhD thesis*, Universiteit Leiden (2001).
5. I.K. Yanson, O.I. Shklyarevskii, Sz. Csonka, H. van Kempen, S. Speller, A.I. Yanson, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256806 (2005).

6. I.K. Yanson, O.I. Shklyarevskii, J.M. van Ruitenbeek, and S. Speller, *Phys. Rev. B* **77**, 033411 (2008).
7. V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
8. A. Hasmy, A.J. Perez-Jimenez, J.J. Palacios, P. Garcia-Mochales, J.L. Costa-Kramer, M. Diaz, E. Medina, and P.A. Serena, *Phys. Rev. B* **72**, 245405 (2005).
9. W.H.A. Thijssen, D. Marjenburgh, R.H. Bremmer, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
10. M. van der Maas, S. Vasnyov, B.L.M. Hendriksen, O.I. Shklyarevskii, and S. Speller, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 660 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 517 (2012)].
11. G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford (1987).
12. Y. Lu and W. Chen, *J. Power Sources* **197**, 107 (2012).
13. J.D. Clewley, J.F. Lynch, and T.B. Flanagan, *J. Catalysis* **36**, 291 (1975).
14. F. Pauly, M. Dreher, J.K. Viljas, M. Hafner, J.C. Cuevas, and P. Nielaba, *Phys. Rev. B* **74**, 235106 (2006).
15. W. Zou, H.N.G. Wadley, X.W. Zhou, and R.A. Johnson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 674, Pergamon Press (2001).
16. D. den Boer, O.I. Shklyarevskii, and S. Speller, *Physica B* **395**, 20 (2007).

Influence of work hardening on conductance of platinum, copper and silver nanocontacts

O.I. Shklyarevskii and I.K. Yanson

Cold work hardening of metals results in their strengthening and changes of physical properties at macroscopic level. It also greatly affects the conductance of nanowires pulled from such materials in the course of their break. We studied this effect for Ag, Cu, Pt and some other metals. The influence of molecular hydrogen on conductance histograms of silver is reported.

PACS: 73.40.Jn Metal-to-metal contacts;
61.46.+w Structure of nanoscale materials;
 68.65.La Quantum wires.

Keywords: nanocontacts, nanowires, conductance.