

11;12

Изучение адгезии пленок ниобия на разно-ориентированных поверхностях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

© В.В. Мельников,^{1,2} С.В. Еремеев,^{1,2} С.Е. Кулькова^{1,2}¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия² Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия
e-mail: melnikov@phys.tsu.ru

(Поступило в Редакцию 4 марта 2011 г.)

По методу функционала электронной плотности изучена атомная и электронная структура границ раздела Nb/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обсуждены структурные и электронные свойства трех поверхностей корунда, а также химическая связь металлических пленок ниобия на разно-ориентированных границах раздела. Установлены особенности электронной структуры для различных поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их интерфейсов с ниобием. Проведен анализ взаимосвязи между электронными, геометрическими факторами и механическими свойствами изученных границ раздела. Показано, что адгезия пленок ниобия в значительной степени зависит от типа поверхности оксида.

Введение

Известно, что оксид алюминия со структурой корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) благодаря своим механическим характеристикам, жаростойкости и химической инертности нашел широкое технологическое применение в микроэлектронике, приборостроении, химии и других областях. Явления на границах раздела металл-оксид являются определяющими для многих технологических процессов и поэтому достаточно интенсивно исследуются теоретическими методами [1–11], в том числе в рамках теории функционала электронной плотности [12–13]. На механические, химические и электронные свойства Al_2O_3 существенным образом влияют состав, морфология и поверхностная структура. Для того чтобы контролировать процессы на границах раздела, их изменение под влиянием различных факторов, в том числе деформации, а также чтобы достичь качественного и количественного понимания адгезии на границах раздела, необходимо знать прежде всего электронную структуру различных поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Хотя поверхностная атомная и электронная структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ исследуется достаточно интенсивно в последние годы, поверхностям другого типа, например $(\bar{1}100)$ и $(11\bar{2}0)$, уделялось значительно меньше внимания [14–16]. Это обусловлено возрастанием числа атомов в расчетных ячейках и существенным увеличением вычислительных затрат. В то же время даже для наиболее изученной поверхности (0001) существует разброс в значениях релаксации и поверхностной энергии. Так, для этой поверхности с алюминиевым окончанием разброс в значениях релаксации первого межслоевого расстояния (d_{12}) составляет от -69.6 [4] до -93.8% [17]. В основном были получены значения релаксации в пределах от -82 до -88% , тогда как эксперимент дает меньшее значение (-51 [18], -63% [19]). Результаты для кислородно-

го окончания поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ существенно различаются, например лишь небольшая релаксация поверхности (-7.1%) отмечается в работе [4], тогда как значение -20.1% приводится в [5]. Отметим, что использование различных приближений для обменно-корреляционного потенциала несущественно влияет на значение первого межслоевого расстояния. В настоящее время наиболее изученной границей раздела является Nb(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, для которой обнаружена высокая энергия адгезии $\sim 9.3\text{--}10.6\text{ J/m}^2$ [2,4,5,10,20] в случае кислородного окончания интерфейса. Такие же высокие значения ($\sim 8.67\text{--}10.1\text{ J/m}^2$ [6,21]) найдены и для границы Al(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, а также для границ раздела с Mo ($8.74, 9.58\text{ J/m}^2$ [22]), W ($8.70, 9.76\text{ J/m}^2$ [22]) и Ta ($9.45, 10.47\text{ J/m}^2$ [20]).

Известно, что граница раздела Nb/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть описана следующими ориентационными соотношениями: $[0001] \parallel [111]$, $[\bar{1}100] \parallel [11\bar{2}]$ и $[11\bar{2}0] \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$, при этом, согласно результатам экспериментальных исследований [22,23], ниобий растет на любой из поверхностей оксида практически без напряжений и образует упорядоченные кристаллические структуры. Для того чтобы выявить влияние ориентации поверхности оксида алюминия на механизмы связи пленок ниобия на границах раздела, необходимо установить особенности электронной структуры для различных поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их интерфейсов с ниобием. Поскольку максимальная адгезия наблюдалась на кислородном окончании поверхности (0001) , то особый интерес представляют системы, содержащие кислород в поверхностном слое.

Таким образом, целью настоящей работы является сравнительное изучение атомной и электронной структур поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также адгезии на разноориентированных границах раздела с ниобием.

1. Метод расчета

Расчеты атомной и электронной структур поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводились в рамках метода псевдопотенциала, реализованного программным комплексом VASP [24,25], с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента [26]. Отметим, что рассчитанные теоретические параметры решетки оксида ($a = 4.822 \text{ \AA}$, $c = 13.162 \text{ \AA}$) отличаются от экспериментальных ($a = 4.763 \text{ \AA}$, $c = 13.003 \text{ \AA}$ [27]) на 12%. Для расчета поверхностей использовалась модель многослойных повторяющихся пленок, разделенных промежуток вакуума порядка 10 \AA . При расчете поверхностной атомной структуры фиксировались положения атомов трех-четырёх (в зависимости от системы) внутренних слоев при объемных значениях, а положения атомов остальных слоев оптимизировались, т.е. допускалось их смещение как в направлении, перпендикулярном поверхности, так и в плоскости поверхности. Порог для максимальной кинетической энергии плоских волн, включенных в базисный набор, был равен 350 eV .

На рис. 1 приведены атомные структуры трех изученных поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для описания поверхности (0001) с кислородным окончанием использовалась пленка, состоящая из десяти алюминиевых и шести кислородных слоев (рис. 1, *a*). Для поверхности ($\bar{1}100$) использовалась семислойная пленка, при этом в атомном слое находились четыре атома алюминия и шесть атомов кислорода (рис. 1, *b*). При этом следует отметить, что даже в идеальной пленке имеется незначительное расщепление атомных слоев. В случае плоскости (11 $\bar{2}0$) использовалась пленка, состоящая из четырех слоев алюминия и восьми слоев кислорода, при этом в алюминиевом слое находится 12 атомов, а в кислородном слое — 9 атомов (рис. 1, *c*).

Для описания границ раздела Nb/Al $_2$ O $_3$ использовалась модель с вакуумом, как и в работе [11], при этом металлические четырехслойные пленки ниобия рассматривались на обеих поверхностях оксида в случае границы раздела Nb(111)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), тогда как для границ раздела Nb(11 $\bar{2}$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\bar{1}100$) и Nb($\bar{1}\bar{1}0$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}0$), расчетные ячейки которых содержат большее число атомов (100 и 184), только на одной

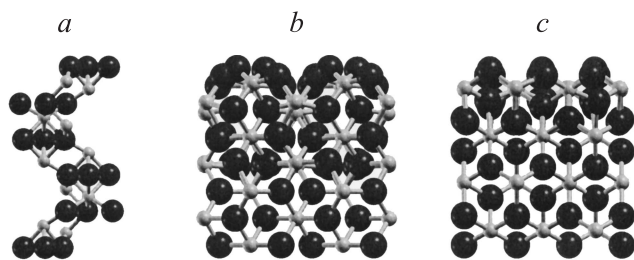


Рис. 1. Атомная структура релаксированных поверхностей: *a* — (0001), *b* — ($\bar{1}100$) и *c* — (11 $\bar{2}0$) (вид сбоку). Атомы алюминия и кислорода показаны маленькими и большими шариками соответственно.

поверхности. В этом случае атомы противоположной поверхности фиксировались в равновесных положениях, соответствующих объемному материалу. Для границ раздела Nb(11 $\bar{2}$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\bar{1}100$) было рассмотрено десять слоев Nb (30 атомов), а в случае границы раздела Nb($\bar{1}\bar{1}0$)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}0$) — четыре слоя ниобия, которые содержали 64 атома. Заметим, что на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\bar{1}100$) рассматривалась удвоенная решетка Nb(11 $\bar{2}$), а на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}0$), для того чтобы совместить кристаллические решетки, было рассмотрено (2×4) поверхностных ячеек Nb($\bar{1}\bar{1}0$).

Энергия адгезии (или идеальная работа отрыва) была рассчитана по следующей формуле:

$$W_{\text{sep}} = (E_1 + E_2 - E_{12})/A, \quad (1)$$

где E_{12} — полная энергия суперячейки, содержащей оксид и металлические пленки, E_1 и E_2 — полные энергии той же ячейки, содержащей только один оксид или только металлические пленки, A — площадь границы раздела. В случае поверхности (0001) учитывалось наличие двух границ раздела.

2. Результаты и обсуждение

Атомная и электронная структуры поверхности (0001) достаточно подробно обсуждались в работах [4,5,9], а также в [10,11,28]. Поэтому здесь ограничимся лишь кратким изложением результатов. Как и в других работах [2–5], для поверхности, оканчивающейся алюминием, получена значительная релаксация первого межслоевого расстояния (–83.4%), так что алюминий находится практически в одном слое с подповерхностными атомами кислорода. Для кислородного окончания релаксация составляет лишь –8.5%, что ближе к значению –7.1%, полученному в работе [4]. Поверхностная энергия равна 1.68 J/m^2 , что также согласуется с имеющимися теоретическими данными (1.50 [29], 1.85 [16], 2.01 [30], 2.15 J/m^2 [5]) и экспериментальным значением (1.69 J/m^2 [31]).

На поверхности ($\bar{1}100$) релаксация приводит к существенным изменениям в структуре поверхностных слоев, когда атомные слои, состоящие из атомов кислорода и алюминия, расщепляются (рис. 1, *b*). Если в работе [15] исходная конфигурация атомов до релаксации была 2O–4Al2O–2O, то в настоящей работе все атомы кислорода и алюминия рассматривались лежащими в одном слое до релаксации. Наблюдается различная релаксация атомных слоев, при этом атомы смещаются попарно. В целом релаксация атомов кислорода поверхностного слоя составляет от +5.0 до –0.1%, а атомов алюминия от –0.7 до 1.9%, т.е. алюминий смещается в сторону объема. В первом слое наблюдается следующая последовательность атомов: 2O–2O–2O–2Al–2Al, что согласуется с результатами работы [15], несмотря на различные исходные конфигурации. Так, первые две пары атомов кислорода смещаются в сторону вакуума и

расстояние между ними составляет 0.02 \AA (0.04 \AA [15]), а третья пара кислорода находится ниже второй на 0.38 \AA (0.31 \AA [15]). В то же время третья пара кислорода лежит выше первой пары атомов алюминия на 0.06 \AA (0.10 \AA [15]). Следующая пара атомов алюминия смещена относительно первой пары от 0.10 \AA (0.07 \AA [15]). Расщепление между атомами кислорода первого слоя достигает величины 0.41 \AA (0.35 \AA [15]). Расстояние между первым и вторым расщепленными атомными слоями составило 0.79 \AA , что несколько меньше, чем значение 0.92 \AA [15]. Аналогичные эффекты наблюдаются и во втором атомном слое. Так, во втором расщепленном слое получилась следующая последовательность атомов: $2\text{Al}-2\text{O}-2\text{Al}-2\text{O}-2\text{O}$. Атомы алюминия смещены относительно ближайших атомов кислорода на 0.29 \AA (0.20 \AA [15]), а расстояние между первой парой кислорода и второй парой атомов алюминия составляет 0.08 \AA (0.01 \AA [15]). Получено лишь небольшое расщепление между двумя последними парами атомов кислорода 0.01 \AA (0.02 \AA [15]); кроме того, они расположены лишь на 0.02 \AA ниже, чем вторая пара алюминия. В целом расщепление во втором слое составляет 0.41 \AA , и оно практически вдвое меньше в третьем слое (0.22 \AA), при этом последний находится на расстоянии 1.25 \AA (1.21 \AA [15]). Проведенный анализ показал, что в целом рассчитанная атомная структура поверхности ($\bar{1}100$) находится в хорошем согласии с результатами работы [15], в которой использовался для расчетов метод линейных комбинаций атомных орбиталей, реализованный в программном комплексе CRYSTAL2003 [32].

Для поверхности $(11\bar{2}0)$ наблюдается следующая последовательность слоев: $\text{O}-2\text{O}-4\text{Al}-2\text{O}-\text{O}$ (рис. 1, *c*). В кислородных слоях имеется расщепление $\sim 0.30 \text{ \AA}$, которое уменьшается вдвое в третьем от поверхности кислородном слое. Расщепление в подповерхностном алюминиевом слое составляет лишь 0.07 \AA . Для данной поверхности наблюдаются значительно меньшие релаксации по сравнению с поверхностью (0001). Если оценить изменение межплоскостных расстояний в первых поверхностных слоях по средним положениям атомов в слое, то эти расстояния изменяются следующим образом: 3.6, -4.0 , 9.3%. В то же время большие значения релаксации 14, -30 и 7% были получены в работе [15].

На рис. 2 приведены плотности электронных состояний (ПЭС) для трех изученных поверхностей. Характерной особенностью поверхностных ПЭС является наличие более узкой запрещенной зоны по сравнению с объемным материалом, что обусловлено перестройкой электронной структуры и распространением поверхностных состояний вглубь данной зоны. Кроме того, в отличие от ПЭС для поверхности (0001) с алюминиевым окончанием наблюдается отщепление узких пиков от вершин валентных подзон, генетически связанных с состояниями кислорода поверхностных слоев. Увеличение ширины валентных подзон по сравнению с алюминиевым окончанием поверхности (0001) обусловлено также наличием поверхностных состояний кислорода.

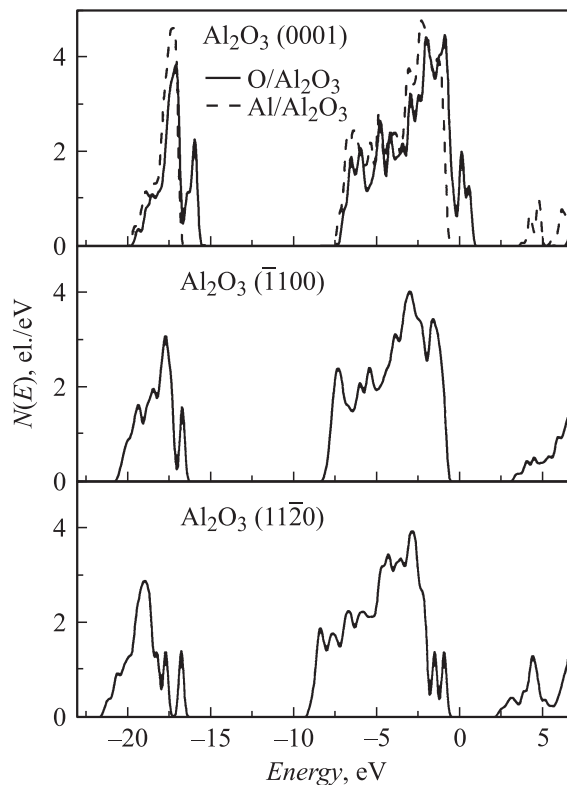


Рис. 2. Поверхностные плотности состояний для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Небольшой сдвиг центра тяжести кислородных зон для поверхностей ($\bar{1}100$) и $(11\bar{2}0)$ позволяет предположить их меньшую химическую активность по сравнению с (0001). Расчет поверхностных энергий подтвердил, что поверхность $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ с алюминиевым окончанием является наиболее стабильной ($\sigma = 1.68 \text{ J/m}^2$). Для нестехиометрической кислородной поверхности оценка поверхностной энергии зависит от химического потенциала кислорода. Наши расчеты показали большую разницу в поверхностных энергиях двух окончаний $\Delta\sigma = 2.12 \text{ J/m}^2$ при равенстве химических потенциалов кислорода в кристаллической и газообразной фазах. Полученное в [5] значение поверхностной энергии для кислородного окончания также почти в два раза больше, чем для алюминиевого окончания. Значения поверхностной энергии для поверхности ($\bar{1}100$) равны 2.45 J/m^2 (2.23 [33], 2.44 J/m^2 [15]), а для $(11\bar{2}0)$ — 2.17 J/m^2 (2.39 [15], 2.50 J/m^2 [33]). Таким образом, наши результаты по атомной и электронной структурам находятся в хорошем согласии с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

Прежде всего были рассмотрены четырехслойные пленки ниобия на металлическом и кислородном окончаниях поверхности (0001). Полученное значение энергии отрыва (9.8 J/m^2) для кислородного окончания, если плоскость разрыва проходит между слоями ниобия и кислорода, находится в хорошем согласии с ранними расчетами [1,2,4,5], а увеличение числа слоев ниобия до

Энергия отрыва пленок ниобия на границе раздела Nb/Al₂O₃, а также структурные параметры: d — расстояние между соответствующими атомами, dz — расстояние между соответствующими атомными плоскостями

Конфигурация	W_{sep} , J/m ²	$d(\text{Nb}_1\text{-O}_2)$, Å	$d(\text{Nb}_1\text{-Al})$, Å	$dz(\text{Nb}_1\text{-O}_2/\text{Al}_1)$, Å	$dz(\text{O}_2\text{-Al}_3)$, Å	$dz(\text{Nb}_1\text{-Nb}_2)$, Å
Nb/Al ₂ O ₃ (0001) _O Nb-O-hollow	9.80 (9.91*)	2.11 (2.23*)	3.72 (3.68*)	1.18 (1.16*)	0.94 (0.98*)	0.52 (0.55*)
Nb-Al ₃	8.33	2.16	2.22	1.59	1.09	-0.21
Nb-Al ₄	7.57	1.98	2.71	(1.39) 1.32	0.96	1.02
Nb/Al ₂ O ₃ (0001) _{Al}	2.13	2.32	2.92	1.00	0.89	1.09
Nb(11 $\bar{2}$)/Al ₂ O ₃ ($\bar{1}$ 100)	1.86	2.01–2.28	2.68	1.78	–	–
Nb(1 $\bar{1}$ 0)/Al ₂ O ₃ (11 $\bar{2}$ 0)	1.37	2.03–2.25	2.96	1.83	–	–

* Значения, полученные в модели без вакуума [10].

одиннадцати в модели без вакуума, как было показано ранее [10], не приводит к существенным отличиям в энергии отрыва, которая отличалась лишь на 0.11 J/m² (см. таблицу). Необходимо отметить, что данные значения были получены для конфигурации пленки, когда атомы ниобия интерфейсного слоя находились в положении атома алюминия для стехиометрического окончания поверхности. Рассматривая пленки ГЦК-металлов на оксидной (0001) поверхности, было установлено, что энергия отрыва сильно зависит от конфигурации пленок [11]. Этот вывод остается действительным и для ОЦК-металлов. Дополнительно к рассмотренной выше конфигурации были изучены конфигурации, когда атомы ниобия интерфейсного слоя располагались над алюминием третьего (Al₃) и четвертого (Al₄) слоев. Отметим, что в случае кислородного окончания поверхности атомы первого слоя отсутствуют, но будем использовать единую терминологию для обозначения атомных слоев двух окончаний оксидной поверхности. Как видно из данных таблицы, значения энергии отрыва для этих двух конфигураций существенно ниже, чем для первой конфигурации (O-hollow), но они остаются значительно выше, чем для границы раздела с алюминиевым интерфейсным слоем. Такое поведение предполагает наличие пластического механизма разрушения в отличие от границы Nb-Al, для которой характерен хрупкий механизм разрушения.

Структурные параметры для всех конфигураций ниобия, рассмотренных на поверхности (0001), приведены в таблице. Следует отметить, что во всех случаях ниобий взаимодействует одновременно с тремя атомами кислорода оксидной поверхности, что и обеспечивает сильную связь на интерфейсе за счет ионной составляющей в химической связи. Хотя для Al₃- и Al₄-конфигураций наблюдается и металлическая связь ниобия с ближайшими атомами алюминия, но для O-hollow расстояние между оксидной подложкой и первым слоем ниобия минимально. Интересно отметить, что для Al₃-конфигурации второй атом ниобия пытается занять позицию первого

атома алюминия на оксидной поверхности, и более того, он находится ниже атома ниобия первого слоя, за счет чего наблюдается сокращение расстояния между металлической пленкой и оксидом. Кроме того, в этом случае наблюдается также усиление металлической связи в пленке, что и способствует уменьшению энергии адгезии. Необходимо отметить, что для наиболее стабильной конфигурации (O-hollow) существенно сокращается расстояние между первым и вторым слоями ниобия (0.52 Å), что, как и значительное увеличение расстояния между первым слоем ниобия и кислородом, находится в хорошем согласии с результатом, полученным в [5], где также использовалось приближение обобщенного градиента, но другой метод расчета. В целом взаимодействие ниобия с оксидной подложкой приводит к существенному увеличению расстояния между поверхностными атомами кислорода и алюминия. Так, для кислородного окончания поверхности это расстояние увеличивается на 5.9%, а для алюминиевого окончания отрицательная релаксация уменьшается от -83.4% для чистой поверхности до -6.7% на интерфейсе с ниобием. Отметим, что тенденции в изменении межслоевых расстояний для обоих интерфейсов с ниобием находятся в хорошем согласии с имеющимися теоретическими результатами. В целом релаксация на границах раздела существенным образом зависит от модели ячейки, заложенной в расчете, поскольку проблема состоит в правильной предварительной оценке интерфейсного объема. Именно этой проблемы удастся избежать в модели с вакуумом между металлическими пленками, использованной в настоящей работе. Значительное уменьшение адгезии на алюминиевом окончании объясняется существенным уменьшением ионной связи с подповерхностным кислородом вследствие увеличения межплоскостного расстояния между поверхностными слоями алюминия и кислорода, поэтому химическая связь в этом случае имеет только металлический характер.

Значения энергии отрыва, полученные для границ раздела Nb(11 $\bar{2}$)/Al₂O₃($\bar{1}$ 100) и Nb(1 $\bar{1}$ 0)/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)

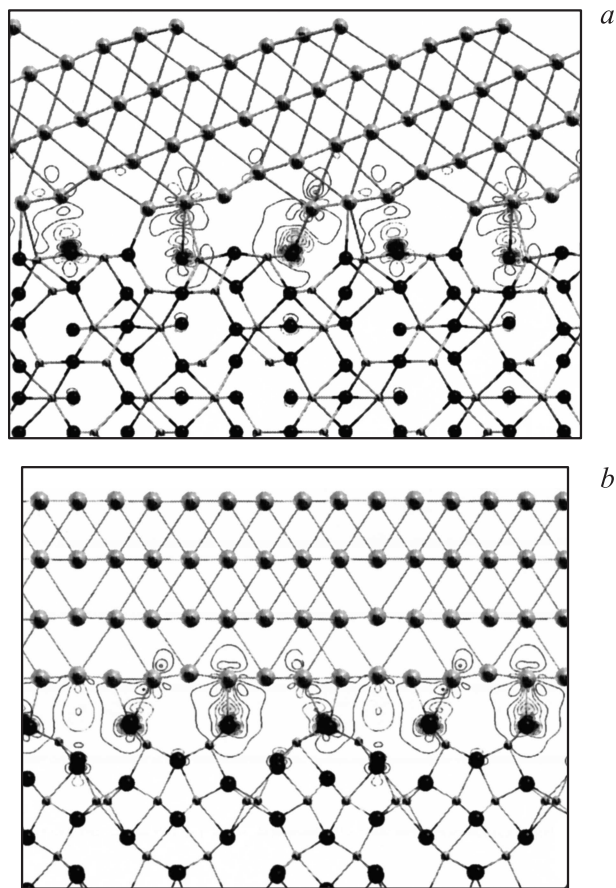


Рис. 3. Распределение разности зарядовой плотности $\Delta\rho$ на границах раздела металл–оксид в плоскости zx , проходящей через атомы кислорода: граница раздела $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$ (a), $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ (b).

(рис. 3), значительно меньше (1.86 и 1.37 J/m^2 соответственно), чем для рассмотренного выше интерфейса (0001). Механизмы химической связи на границах раздела могут быть определены из анализа распределения разности зарядовой плотности

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_1 + \rho_2 - \rho_{12}, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 — зарядовые плотности оксида и металлической пленки соответственно, а ρ_{12} — полная зарядовая плотность системы металл–оксид. Области с отрицательными значениями $\Delta\rho$ соответствуют аккумуляции электронного заряда. Как было показано для границы раздела (0001) [10], имеется перенос заряда от металлической пленки к кислородной поверхности, причем ионная составляющая наиболее выражена в случае монослоя ниобия. В дальнейшем с увеличением числа слоев в металлической пленке наблюдаются усиление металлической связи в пленке и ослабление ионной. Интегрирование зарядовой разности $\Delta\rho$ в сферах, описанных возле атомов кислорода, позволяет оценить зарядовый перенос от металлической пленки к оксидной поверхности. Проведенная нами оценка за-

рядового переноса показала, что ~ 0.6 электрона приходит к трем поверхностным атомам кислорода. При интегрировании использовался радиус сферы, равный 0.8 \AA . Приведенные разности зарядовой плотности для двух других интерфейсов (рис. 3) предполагают существенно меньший перенос заряда, что и подтверждают наши оценки. Перенос заряда порядка 0.10 – 0.15 был получен для границ раздела $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ и $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$ соответственно. На данных интерфейсах в большей степени выражены гибридные эффекты. Из рис. 3 видно, что на интерфейсах $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$ и $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ большая часть атомов ниобия находится на расстояниях, больших суммы атомных или ковалентных радиусов ниобия и кислорода, что препятствует образованию связей. В итоге данные атомы не дают вклады в химическую связь на границах раздела. Длина связи пар Nb–O варьирует от 2.01 до 2.28 \AA на интерфейсе $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$ и от 2.03 до 2.25 \AA на интерфейсе $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$. Таким образом, длины связей на всех изученных интерфейсах практически одинаковые. Поэтому существенное понижение адгезии на границах раздела может быть обусловлено тем обстоятельством, что в отличие от границы раздела (0001), где в химическую связь вовлечены все атомы интерфейсных слоев, для остальных границ раздела связь осуществляется значительно меньшим количеством пар Nb–O. Кроме того, понижение адгезии на данных границах раздела коррелирует с увеличением расстояния между ближайшими к интерфейсу атомами ниобия и кислорода.

Проанализируем изменение локальных ПЭС интерфейсных атомов для всех исследованных границ раздела. На рис. 4 приведены ПЭС Nb, Al и O, которые вовлечены в образование химической связи и в окрестности которых наблюдается максимальное перераспределение заряда на границах раздела металл–оксид. Видно, что наблюдается сильное взаимодействие между d -орбиталями Nb и $2p$ -орбиталями O. Отметим, что резкий пик ПЭС выше энергии Ферми, как показал расчет поверхности $\text{Nb}(111)$, обусловлен именно поверхностными состояниями ниобия. Такие же пики наблюдались и для других поверхностей ниобия. Сопоставление локальных ПЭС показывает, что подобные тенденции в формировании зонной структуры имеют место для всех трех интерфейсов. Так, кривые ПЭС Al и O демонстрируют замыкание щели, характерной для объемного оксида, что обусловлено взаимодействием с ниобием, который дает заметный вклад в интервале энергий от -2.5 до 3.5 eV . Кроме того, на кривых ПЭС-ниобия присутствуют небольшие пики при энергиях $\sim -20 \text{ eV}$, которые обусловлены взаимодействием с s -орбиталями кислорода. Распространение состояний ниобия в области ниже -5 eV также в основном обусловлено взаимодействием с p -орбиталями кислорода. Необходимо отметить и взаимодействие с алюминием, вклады от которого существенно меньше. Для интерфейса $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ ПЭС кислорода несколько сдвинута от энергии Ферми;

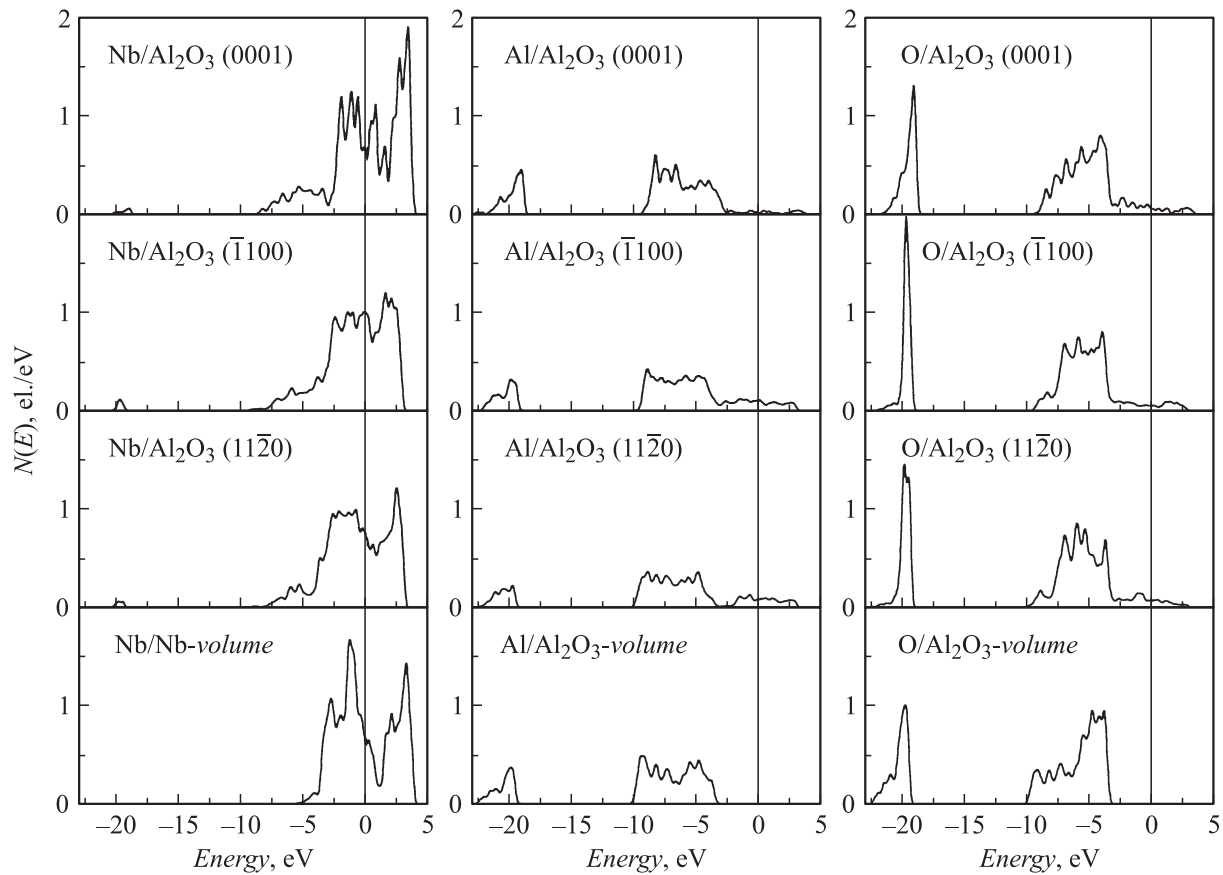


Рис. 4. Локальные ПЭС интерфейсных атомов Nb, Al и O для границ раздела (0001), $(\bar{1}100)$ и $(11\bar{2}0)$ между ниобием и оксидом алюминия в сопоставлении с ПЭС объемных материалов. Графики ПЭС одинаковых атомов размещены в столбцах, а ПЭС, соответствующие одинаковым интерфейсам, — в строках.

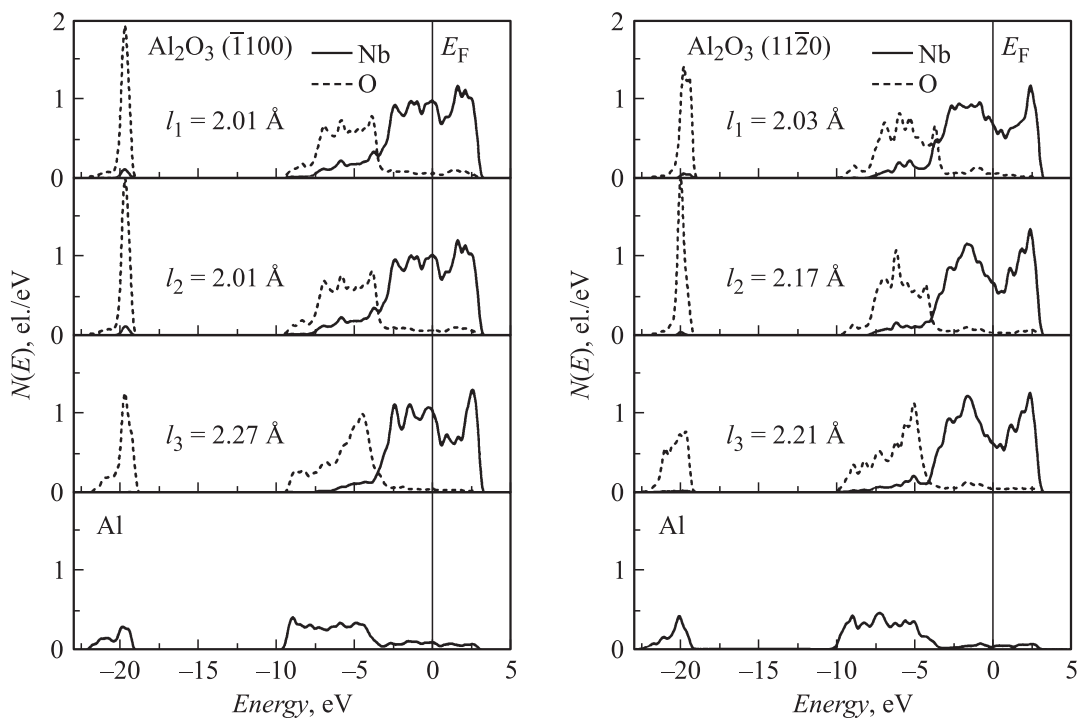


Рис. 5. Локальные ПЭС интерфейсных атомов ниобия (сплошная линия) и кислорода (пунктирная линия), образующих связи, а также ближайших атомов алюминия (нижняя панель) для $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$ и $\text{Nb}(\bar{1}10)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$.

так, резкий пик ПЭС наблюдается при ~ -5 eV, тогда как для Nb(111)/Al₂O₃(0001) — в окрестности ~ -4 eV, а уровень Ферми в первом случае попадает в минимум ПЭС-ниобия. Последнее также свидетельствует об ослаблении химической связи.

На рис. 5 приведены локальные ПЭС пар атомов ниобия и кислорода, образующих связи на интерфейсах, демонстрирующих меньшую адгезию. Видно, что с увеличением расстояния между атомами гибридизация орбиталей ниобия и кислорода ослабевает. Таким образом, хотя выявленные закономерности для пар атомов коррелируют для разных интерфейсов, но пар, участвующих в образовании связей для данных интерфейсов, значительно меньше, чем на границе с поверхностью (0001). Кроме того, на поверхности (0001) наблюдается незначительное несоответствие параметров поверхностных структур ниобия и оксида, но оно заметно больше для двух других рассмотренных интерфейсов.

Заключение

Проведен расчет из первых принципов атомной и электронной структуры границ раздела Nb(11 $\bar{2}$)/Al₂O₃($\bar{1}$ 100) и Nb(1 $\bar{1}$ 0)/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0). Показано, что адгезия пленок ниобия на данных границах значительно меньше, чем на интерфейсе Nb(111)/Al₂O₃(0001) с кислородным окончанием поверхности оксида. Анализ распределений зарядовой плотности, локальных плотностей электронных состояний интерфейсных атомов показал схожие тенденции в электронной структуре и механизмах образования химических связей рассмотренных границ раздела. В то же время наблюдается большой перенос заряда (~ 0.6 e_f) от металлической пленки к поверхности оксида в случае Nb(111)/Al₂O₃(0001) по сравнению с двумя другими интерфейсами. Это обуславливает большую ионную составляющую в химической связи для данной границы раздела, что и приводит к сильной адгезии. Анализ структурных параметров показывает значительное увеличение расстояния между контактирующими слоями оксида и ниобия, что коррелирует с уменьшением энергии адгезии на границах раздела. Поскольку на интерфейсах Nb(11 $\bar{2}$)/Al₂O₃($\bar{1}$ 100) и Nb(1 $\bar{1}$ 0)/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) по сравнению с Nb(111)/Al₂O₃(0001) большая часть атомов ниобия находится на расстояниях, больших суммы атомных или ковалентных радиусов ниобия и кислорода, то это препятствует образованию химических связей на границах раздела. Существенное понижение адгезии на двух границах раздела обусловлено тем, что в данных случаях связь осуществляется значительно меньшим количеством пар Nb–O. В целом для всех изученных интерфейсов прослеживается корреляция между электронными, геометрическими факторами и механическими свойствами. Подобное поведение можно предположить и для других ОЦК-металлов, таких как Mo, Ta и W, которые имеют высокие значения адгезии на поверх-

ности Al₂O₃(0001) и достаточно хорошее соответствие кристаллических структур. Таким образом, в результате проведенных исследований можно заключить, что решающее влияние на энергетику образования интерфейсов металл–оксид оказывает морфология контактирующих поверхностей.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 09-03-00523-а. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Томского государственного университета.

Список литературы

- [1] *Finnis M.W.* // J. Phys. Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 5811–5836.
- [2] *Kruse C., Finnis M.W., Lin J.S., Paine M.C., Milman V., Vita A., Gilan J.* // Phil. Mag. 1996. Vol. 73. P. 377–383.
- [3] *Zhao G.L., Smith J.R., Raynolds J., Srolovitz D.J.* // Interface Sci. 1996. Vol. 3. P. 289–302.
- [4] *Batirev I., Alavi A., Finnis M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 1510–1513.
- [5] *Zhang W., Smith J.R.* // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 16 883–16 889.
- [6] *Zhang W., Smith J.R.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 3225–3228.
- [7] *Zhang W., Smith J.R., Evans A.G.* // Acta Mater. 2002. Vol. 50. P. 3803–3816.
- [8] *Feng J., Zhang W., Jiang W.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 11 5423: 1–11.
- [9] *Verdozzi C., Jennison D., Schultz P., Sears M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 799–802.
- [10] *Еремеев С.В., Немирович-Данченко Л.Ю., Кулькова С.Е.* // ФТТ. 2008. Т. 50. № 3. С. 523–532.
- [11] *Eremeev S.V., Schmauder S., Hocker S., Kulkova S.E.* // Physica B. 2009. Vol. 404. P. 2065–2071.
- [12] *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. 864–871.
- [13] *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. 1133–1138.
- [14] *Guo J., Ellis D.E., Lam D.J.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 13 647–13 656.
- [15] *Sun J., Stirner T., Matthews A.* // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 4205–4208.
- [16] *Mason S.E., Iccaman C.R., Trainor T.P., Chaka M.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 125 423: 1–16.
- [17] *Carrasco J., Gomes J.R.B., Illias F.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 064 116: 1–13.
- [18] *Guenard P., Renaud G., Barbier A., Gautier-Soyer M.* // Surf. Rev. Lett. 1997. Vol. 5. P. 321–324.
- [19] *Ahn J., Rabalais J.W.* // Surf. Sci. 1997. Vol. 388. P. 121–131.
- [20] *Beltrán J.I., Muñoz M.C.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 245 417: 1–14.
- [21] *Batirev I.G., Kleinman L.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 033 410: 1–4.
- [22] *Reimer P.M., Zabel H., Flynn C.P., Dura J.A.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 11 426–11 429.
- [23] *Cowley R.A., McMorro D.F., Ward R.C.C., Wells M.R.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 14 463–14 471.

- [24] *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
- [25] *Kresse G., Furthmuller J.* // Comput. Mat. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15–50.
- [26] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
- [27] *D'Amour H., Schifèrl D., Denner W., Schulz H., Holzapfel W.B.* // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 4411–4416.
- [28] *Кулькова С.Е., Загорская Л.Ю., Шейн И.Р.* // Изв. вузов. Физика. 2005. Т. 11. С. 20–34.
- [29] *Batirev I., Alavi A., Finnis M.* // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 4698–4706.
- [30] *Zhao G.L., Smith J.R., Reynolds J., Srolovitz D.J.* // Interface Sci. 1996. Vol. 3. P. 289–302.
- [31] *McHale J.M., Navrotsky A., Perrotta A.J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 603–613.
- [32] *Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Harrison N.M., Doll K., Civalleri B., Bush I., D'Arco Ph., Llunell M.* / CRYSTAL2003 User's Manual. Torino: University of Torino, 2003. 205 p.
- [33] *Mackrodt W.C., Davey R.J., Black S.N., Docherty R.J.* // Cryst. Growth. 1987. Vol. 80. P. 441–446.