

Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма

© А.Н. Вакилов, М.В. Мамонова, В.В. Прудников

Омский государственный университет,
644077 Омск, Россия

(Поступила в Редакцию 26 апреля 1996 г.
В окончательной редакции 11 декабря 1996 г.)

Рассмотрена модель адгезионного взаимодействия металлов и полупроводников, основанная на диэлектрическом формализме и использовании представлений о коллективных возбуждениях электрон-ионной системы — плазмонах. В рамках модели "желе" в длинноволновом приближении получены выражения для энергии адгезии и силы адгезионного взаимодействия, определенные через дисперсионные зависимости энергий поверхностных плазменных колебаний, для различных материалов, поверхности которых разделены зазором произвольной величины. Проведены расчеты энергии адгезии и силы адгезионного взаимодействия для ряда простых и переходных металлов, полупроводников, а также получены адгезионные характеристики контакта данных материалов с диэлектрической средой.

При описании адгезионных свойств материалов особенно эффективно применяется метод функционала плотности или его модификаций [1,2]. Основными недостатками расчетов, проводимых на основе данных методов, являются их громоздкость, привлечение эмпирических параметров, невозможность учета зонной структуры полупроводников, трудности с расчетом обменно-корреляционных поправок на неоднородность электронной системы в длинноволновом приближении [3].

В данной работе для описания адгезионных свойств металлов и полупроводников использован подход, основанный на диэлектрическом формализме. Использование модельных аппроксимаций для диэлектрических функций данных материалов позволяет определить их адгезионные характеристики на основе только концентрации валентных электронов и ширины запрещенной зоны. Возможности данного подхода при его применении к вычислению молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил взаимодействия поверхностей различных тел показаны, например, в [4,5]. Ван-дер-ваальсовы силы обуславливают взаимодействие тел при достаточно больших величинах зазора l между их поверхностями ($l \geq 100 \text{ \AA}$) и связаны с корреляционными эффектами взаимодействия посредством флуктуирующего электромагнитного поля, вызванного флуктуациями наведенных дипольных моментов атомов и молекул вещества. При меньших величинах зазора наряду с корреляционной энергией взаимодействия необходимо учитывать флуктуационную составляющую обменной энергии взаимодействия электронов с обменно-корреляционными дырками. Совместное действие этих обменно-корреляционных эффектов взаимодействия электронов и определяет прежде всего энергию адгезии различных тел как при малых, так и достаточно больших величинах зазора l вплоть до $l_0 \simeq 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$, где в корреляционной энергии взаимодействия тел необходимо учитывать эффекты запаздывания. В данной работе эффекты запаздывания не учитываются, т.е. считается, что $l \ll l_0$. Основные соотно-

шения теории для обменно-корреляционного взаимодействия флуктуаций электронных плотностей различных тел рассматриваются в длинноволновом приближении.

В длинноволновом приближении на одночастичные эффекты электронной системы накладываются коллективные эффекты возбуждений данной системы, которые имеют характер высокочастотных плазменных колебаний. Поэтому в длинноволновом приближении энергия взаимодействия контактирующих конденсированных сред будет определяться прежде всего энергией поверхностных плазменных колебаний, возбуждаемых в поверхностных слоях. Связь энергии поверхностных плазменных колебаний с поверхностной энергией металлов была прослежена в ряде работ (см. ссылки в [6]). Согласно представлениям, развитым в данных работах, поверхностная энергия материала может быть выражена через разность энергий "нулевых" ($T = 0 \text{ К}$) плазмонов на поверхности и в объеме. В [7] на основе представлений о поверхностных плазмонах получены формулы и проведены расчеты поверхностной энергии и энергии адгезии при непосредственном контакте поверхностей ($l = 0$) для ряда металлов и полупроводников. В предлагаемой работе проведено обобщение представлений и результатов работ [5–7] на случай произвольной величины зазора l между контактирующими материалами, получены выражения для энергии и силы адгезионного взаимодействия металлов и полупроводников как функции величины зазора l . Исследован также случай взаимодействия металлов и полупроводников с диэлектрической средой проницаемости ϵ .

Рассмотрим взаимодействие между двумя полубесконечными материалами, находящимися при температуре $T = 0 \text{ К}$ и занимающими области $z < 0$ и $z > l$. Пренебрежение эффектами запаздывания во взаимодействии тел позволяет в уравнениях Максвелла формально положить $c \rightarrow \infty$ и тем самым использовать уравнение электростатики для потенциала электростатического поля φ

в данной системе

$$\Delta\varphi = 0, \quad \varphi = \varphi(z) e^{i(k_x X + k_y Y - \omega t)} \quad (1)$$

и получить

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} - k^2\varphi(z) = 0, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2. \quad (2)$$

Нас интересуют решения, имеющие характер коллективных колебаний, локализованных у поверхности (исчезающие при $z \rightarrow \pm\infty$). В результате из (2) имеем

$$\begin{aligned} \varphi(z) &= Ae^{kz}, & z < 0, \\ \varphi(z) &= Be^{kz} + Ce^{-kz}, & 0 < z < l, \\ \varphi(z) &= De^{-kz}, & z > l. \end{aligned} \quad (3)$$

Сшивая решения (3) на границе раздела ($z = 0, l$), из условий непрерывности тангенциальной составляющей напряженности электрического поля и нормальной составляющей электрической индукции (эти условия эквивалентны непрерывности $\varphi(z)$ и $\frac{d\varphi}{dz}$) получаем как условие существования нетривиального решения следующее дисперсионное уравнение для поверхностных волн в системе:

$$D(\omega, k, l) = 1 - \frac{(\varepsilon_1(\omega, k) - 1)(\varepsilon_2(\omega, k) - 1)}{(\varepsilon_1(\omega, k) + 1)(\varepsilon_2(\omega, k) + 1)} e^{-2kl} = 0. \quad (4)$$

Корни этого уравнения и есть интересующие нас собственные частоты поверхностных колебаний. Для их нахождения необходимо задать явный вид функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon_n(\omega, k)$ для материалов 1 и 2 в рамках той или иной принимаемой модели взаимодействия этих сред. Согласно [5], энергия взаимодействия, связанная с наличием поверхностей раздела двух полубесконечных тел, находящихся на расстоянии l (в расчете на единицу площади), равна

$$E(l) = \frac{\hbar}{2} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\omega \ln D(\omega, k, l), \quad (5)$$

где функция $D(\omega, k, l)$ задана в (4). Функция $D(\omega, k, l)$ является аналитической функцией везде, кроме конечно-го числа полюсов $\omega_{sj}(k, \infty)$, соответствующих частотам поверхностных волн при $l \rightarrow \infty$. Нули $D(\omega, k, l)$, равные $\omega_{sj}(k, \infty)$, соответствуют частотам поверхностных волн при произвольных, но конечных l . Согласно принципу аргумента в теории функции комплексного переменного [8], интеграл $(1/2\pi i) \int_{-i\infty}^{i\infty} d\omega \ln D(\omega, k, l)$ равен разности между полным числом нулей и полюсов функции $D(\omega, k, l)$. В результате получим

$$E(l) = \frac{\hbar}{2} \sum_{j=1,2} \int \left\{ \omega_{sj}(k, l) - \omega_{sj}(k, \infty) \right\} \frac{d^2k}{(2\pi)^2}. \quad (6)$$

Эта формула имеет простой физический смысл: энергия взаимодействия равна разности энергий "нулевых" поверхностных колебаний, когда тела находятся соответственно на расстояниях l и $l \rightarrow \infty$.

Нас интересуют коллективные возбуждения электронной системы твердых тел, обусловленные взаимодействием электронов с обменно-корреляционными дырками. Рассмотрим электронную систему в рамках модели "желе", когда заряд электронов каждого из материалов скомпенсирован однородным положительным фоном. Учет обменных и корреляционных эффектов во взаимодействии электронов осуществляется в приближении Хартри-Фока. Коллективные возбуждения электронной системы — плазмоны — в длинноволновом приближении математически соответствуют использованию приближения хаотических фаз, в рамках которого диэлектрические проницаемости материалов можно записать в виде [7,9]

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\omega, k) &= 1 + \frac{\omega_{0n}^2 - \omega_{gn}^2}{\omega_{kn}^2 + \omega_{gn}^2 - \omega^2}, \quad \omega_{0n} = \frac{4\pi e^2 N_n}{m}, \\ \omega_{gn} &= E_{gn}/\hbar, \quad \omega_{kn}^2 = \mu_n v_{fn}^2 k^2, \\ \mu_n(\omega) &= \frac{7}{18} + \frac{19}{90} (\omega/\omega_{0n}^2), \end{aligned} \quad (7)$$

где ω_{0n} , v_{fn} , N_n — соответственно плазменная частота, фермиевская скорость и концентрация электронов валентной зоны n -го материала, E_{gn} — ширина запрещенной зоны этого материала, $\mu(\omega)$ — корректирующий множитель, численные коэффициенты в котором обеспечивают стандартную дисперсию объемной плазменной частоты [9]

$$\varepsilon_n(\omega(k), k) = 0, \quad \omega_{vn}^2 = \omega_{0n}^2 + \frac{3}{5} v_{fn}^2 k^2. \quad (8)$$

Для определения закона дисперсии собственных поверхностных плазменных колебаний $\omega_{sj}(k, \infty)$, соответствующих величине зазора между материалами l , и $l \rightarrow \infty$, необходимо подставить диэлектрические проницаемости материалов $\varepsilon_n(\omega, k)$ из (7) в дисперсионное уравнение (4). Для случая $l \rightarrow \infty$ дисперсионное уравнение (4) приводит к соотношениям

$$\varepsilon_n(\omega, k, \infty) + 1 = 0, \quad (9)$$

определяющим частоты поверхностных плазмонов $\omega_{sn}(k, \infty, \varepsilon)$ на границе раздела n -го материала с вакуумом. Отсюда с учетом (7) получаем

$$\omega_{sn}(k, \infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\omega_{0n}^2 + \omega_{gn}^2 + \frac{89}{90} v_{fn}^2 k^2 \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Решение дисперсионного уравнения (4) в случае произвольного l приводит к следующим выражениям для

поверхностных плазменных частот $\omega_{sj}(k, l)$:

$$\omega_{sj}(k, l) = \frac{\omega_{01}}{2} \left\{ 1 + \Delta + \beta_1 + \beta_2 + 2(\gamma_{1j} + \gamma_{2j}) \pm \left[(1 - \Delta + \beta_1 - \beta_2 + 2\gamma_{1j} - 2\gamma_{2j})^2 \times 4e^{-2kl}(1 - \beta_1)(\Delta - \beta_2) \right]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

где использованы обозначения $j = 1, 2$, соответствующие в (11) знакам \pm ,

$$\Delta = (\omega_{02}/\omega_{01})^2, \quad \omega_{01} \geq \omega_{02},$$

$$\beta_1 = (\omega_{g1}/\omega_{01})^2, \quad \beta_2 = (\omega_{g2}/\omega_{01})^2,$$

$$\gamma_{11} = \frac{v_{1f}^2 k^2}{180 \omega_{01}^2} (89 + 19\Delta), \quad \gamma_{21} = \frac{v_{2f}^2 k^2}{180 \omega_{01}^2} (89 + 19\Delta),$$

$$\gamma_{12} = 7v_{1f}^2 k^2 / 18 \omega_{p1}^2, \quad \gamma_{22} = 7v_{2f}^2 k^2 / 18 \omega_{p1}^2.$$

Для расчета энергии взаимодействия материалов необходимо полученные выражения (10), (11) для $\omega_{sj}(k, l)$ и $\omega_{sj}(k, \infty)$ подставить в (6) и проинтегрировать по волновым векторам. Но здесь следует учитывать, что поверхностные плазмоны $\hbar\omega_{sj}$ при некотором критическом значении волнового вектора k_c , определяемом условием

$$\omega_s(k_c, \infty) = k_c v_f + \frac{\hbar k_c^2}{2m}, \quad (12)$$

распадаются, передавая свою энергию и импульс одиночным фермиевским электронам [10]. Это означает, что при $k > k_c$ плазмон не может существовать как когерентное движение всех электронов, т.е. он становится практически ненаблюдаемым. Каждая из плазменных мод для различных материалов развязана при $l \rightarrow \infty$ и характеризуется своим критическим значением волнового вектора k_{cn} . В связи с этим необходимо в расчетах по формуле (6) проводить интегрирование по волновым векторам $k < k_c^{(\min)}$, где $k_c^{(\min)}$ соответствует минимальному из значений критических волновых векторов k_{cn} рассматриваемых материалов. Тем самым принимается во внимание вклад во взаимодействие $E(l)$ только коллективных состояний. Энергия адгезии двух различных материалов непосредственно связана с энергией взаимодействия $E(l)$. Так, $E_a(l) = -2E(l)$ [11], и, следовательно, итоговая расчетная формула для энергии адгезии материалов, разделенных зазором l , принимает вид

$$E_a^{(12)}(l) = \hbar \sum_{j=1,2} \int_0^{k_c^{(\min)}} (\omega_{sj}(k, \infty) - \omega_{sj}(k, l)) \frac{kdk}{2\pi}. \quad (13)$$

На рис. 1 приведены результаты расчета на ПЭВМ энергии адгезии для ряда простых и переходных металлов, а

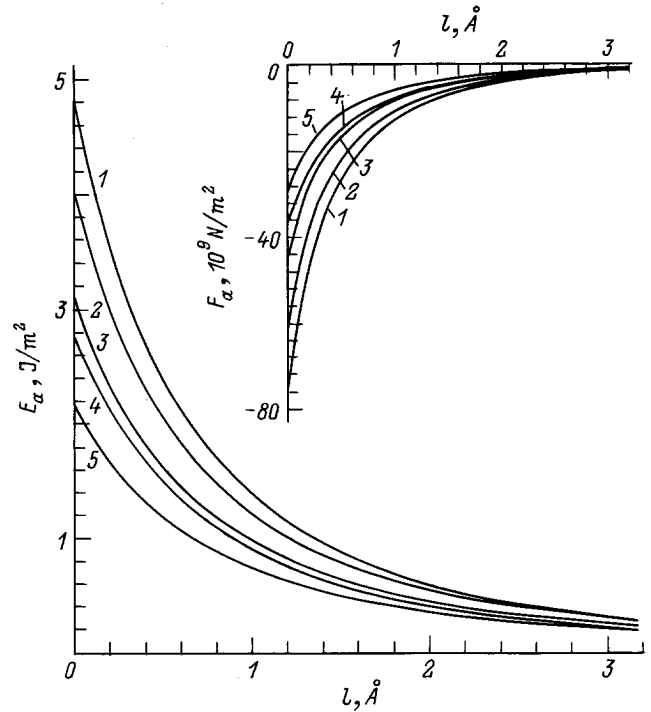


Рис. 1. Энергия и сила (на вставке) адгезии ряда металлов и полупроводников в зависимости от величины вакуумного промежутка l между поверхностями материалов. 1 — Cr-Fe, 2 — Fe-Cu, 3 — Cu-Al, 4 — Ge-ZnS, 5 — Al-InSb.

также полупроводников в зависимости от величины зазора l . Для расчета были использованы экспериментальные значения плазменных частот [9].

Сила адгезионного взаимодействия различных материалов как функция величины зазора l между ними может быть получена дифференцированием энергии адгезии $E_a^{(12)}(l)$ по l

$$F_a^{(12)}(l) = \frac{dE_a^{(12)}}{dl}. \quad (14)$$

Следует отметить, что во всем диапазоне изменения l в области применимости теории $l \ll l_0$ сила адгезионного взаимодействия металлов и полупроводников имеет характер притяжения (рис. 1). При $k_c l \gg 1$ электронные системы двух материалов разделены, обменные эффекты при этом несущественны, оставшиеся корреляционные эффекты взаимодействия электронных систем будут соответствовать ван-дер-ваальсовым силам взаимодействия без учета запаздывания [5]. Таким образом они автоматически учитываются в приведенных формулах.

Рассмотрим теперь случай контакта металла или полупроводника и диэлектрика проницаемости ϵ , разделенных вакуумным зазором величины l . В данной системе существует единственная мода поверхностных плазменных колебаний, локализованная на поверхности металла (полупроводника). Закон дисперсии для нее может быть получен из решения уравнения (4) при замене $\epsilon_2(\omega, k)$

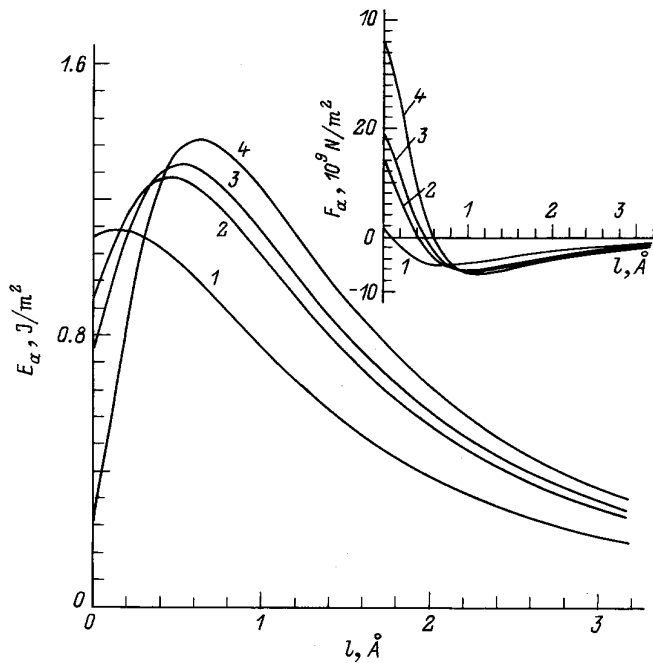


Рис. 2. Энергия и сила (на вставке) адгезии системы Al–диэлектрик с проницаемостью $\epsilon = 4$ (1), 10 (2), 15 (3), 80 (4) в зависимости от величины вакуумного зазора l .

на ϵ . В результате

$$\omega_s(k, l) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\omega_{01}^2 + \omega_{g1}^2 + \frac{(54 + 35\epsilon)}{45(1 + \epsilon)} v_{f1}^2 k^2 - (\omega_{01}^2 - \omega_{g1}^2) \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 1)} e^{-2kl} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Энергия адгезии металла (полупроводника) и диэлектрика в зависимости от расстояния l между контактирующими поверхностями может быть рассчитана с помощью соотношения

$$E_a^{(12)}(l) = \hbar \int_0^{k_c(l)} (\omega_s(k, \infty) - \omega_s(k, l)) \frac{kdk}{2\pi}, \quad (16)$$

где для $\omega_s(k, \infty)$ используется выражение (10), для $\omega_s(k, l) — 15$, а для определения критического значения волнового вектора $k_c(l) —$ выражение (12), в которое подставляется $\omega_s(k, l)$ из (15). Зависимость k_c от l отражает влияние внешней среды на область существования поверхностных плазмонов как когерентного электронного явления. Сила адгезионного взаимодействия металла (полупроводника) и диэлектрика как функция величины зазора l между ними может быть получена дифференцированием энергии адгезии $E_a^{(12)}$ по l . На рис. 2 приведены результаты расчета адгезионных характеристик контакта алюминия и диэлектрика с $\epsilon = 4, 10, 15, 80$. При малых l энергия адгезии характеризуется максимумом, положение которого смещается в сторону больших l с ростом ϵ .

Данная особенность отражает смену характера адгезионного взаимодействия с отталкивания на притяжение, происходящую при малых l . Из рисунка видно, что с ростом ϵ увеличиваются абсолютные значения энергии и силы адгезии, а также замедляется их спадание с увеличением зазора. Данные эффекты были обнаружены авторами ранее [12] при описании адгезии металлов и диэлектриков в рамках метода функционала плотности, была дана также соответствующая физическая интерпретация.

Полученные в данной работе выражения для адгезионных характеристик соответствуют их обратимой составляющей и не учитывают необратимого влияния пограничных дислокаций вдоль границы раздела сред, отличающихся симметрией и величиной постоянной решетки [13], а также влияния механических касательных напряжений, возникающих в поверхностных слоях контактирующих материалов с различными коэффициентами температурного линейного расширения [14].

В заключение отметим, что использование диэлектрического формализма и представления о поверхностных плазмонах для описания адгезионных свойств различных материалов дает возможность после значительно меньшей по объему вычислительной работы (по сравнению с методом функционала плотности) получить достаточно корректные результаты, особенно ценные в области достаточно больших величин зазора l , где преобладают ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия, учет которых невозможен в рамках метода функционала плотности.

Список литературы

- [1] М.Б. Партенский. УФН. **128**, 1, 69 (1979).
- [2] В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. Наука, М. (1982). 160 с.
- [3] А.Н. Вакилов, Р.В. Потерин, В.В. Прудников, М.В. Прудникова. ФММ **79**, 4, 13 (1995).
- [4] И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. УФН **73**, 3, 381 (1961).
- [5] Ю.С. Бараш, В.Л. Гинзбург. УФН **116**, 1, 5 (1975).
- [6] R.C. Brown, N.H. March. Phys. Rep. **C24**, 2, 77 (1976).
- [7] В.К. Неволин, Ф.Р. Фазылов, Т.Д. Шермергор. Поверхность, **1**, 79 (1983).
- [8] М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. Наука, М. (1973). С. 89.
- [9] Д. Пайнс, Ф. Нозьер. Теория квантовых жидкостей. Мир, М. (1967). 384 с.
- [10] Ф. Платцман, П. Вольф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Мир, М. (1975). 440 с.
- [11] E. Wicborg, J.E. Inglesfield. Solid State Commun. **16**, 335 (1975).
- [12] А.Н. Вакилов, В.В. Прудников. ФММ, **8**, 11 (1991).
- [13] А.И. Губанов. ФТТ **17**, 4, 1089 (1975).
- [14] А.А. Углов, Л.М. Анищенко, С.Е. Кузнецов. Адгезионная способность пленок. Радио и связь, М. (1987). 104 с.