

Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела Nb/Al₂O₃ и Ni/ZrO₂

© С.В. Еремеев^{*,**}, Л.Ю. Немирович-Данченко^{*}, С.Е. Кулькова^{*,**}

^{*} Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

^{**} Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2007 г.)

Представлены результаты расчетов атомной и электронной структуры границ раздела Nb/Al₂O₃(0001) и Ni/ZrO₂(001), полученные в рамках теории функционала плотности. Проведены оценки энергий образования кислородных вакансий в объемных материалах, в поверхностных и интерфейсных слоях для разных окончаний оксидных поверхностей. Рассчитаны энергии отрыва металлических пленок от оксидных поверхностей. Обсуждается влияние кислородных вакансий на механизм связи переходных металлов с атомами подложки, определяющий адгезию на границах раздела металл–оксид. Результаты указывают на ослабление Nb(Ni)–O-взаимодействия на границах раздела при наличии поверхностных кислородных вакансий.

Работа выполнена в рамках проекта ИФПМ СО РАН 3.6.2.3.

PACS: 68.35.-p, 68.35.Np

1. Введение

Металлические оксиды находят все большее применение в современных технологиях, поскольку обладают хорошими механическими характеристиками и высокой химической инертностью. Они используются в микроэлектронике, лазерной оптике, служат в качестве каталитической подложки. В этом случае оксидные подложки покрываются металлическими наночастицами. Степень каталитической активности металлических атомов на оксидной подложке зависит от размера наночастиц и их формы. Явления на границах раздела металл–оксид важны для многих технологических процессов и достаточно интенсивно исследуются в последние годы [1–5] различными *ab initio* методами в рамках теории функционала электронной плотности. Такие теоретические исследования позволяют достичь понимания важных фундаментальных свойств на границах раздела, в том числе механизма химической связи, природы химической активности металлических катализаторов, ее зависимости от структуры оксидной подложки и других. Для понимания механизма изменения адгезии под влиянием различных факторов (морфология поверхности, ее состав, деформация, давление) необходимо знать электронную структуру (ЭС) поверхности металлических оксидов для различных полиморфных модификаций, а также реконструкцию поверхности при взаимодействии с металлическими атомами. Особенности изменения ЭС низкоиндексных поверхностей металлических оксидов интенсивно обсуждаются в литературе в последнее десятилетие, в том числе при взаимодействии с металлическими адсорбатами. Значительно меньше выполнено теоретических исследований границ раздела с металлическими пленками. Больше всего работ посвящено

изучению поверхности оксида алюминия и границы раздела Nb/(Al₂O₃) [2,3], тогда как для диоксида циркония имеются единичные расчеты как поверхностной ЭС, так и границ раздела [4,5]. Один из возникающих вопросов при исследовании поверхности или границ раздела связан с релаксацией атомов, ближайших к внутренним и внешним границам раздела. Для оксида алюминия со структурой корунда полученная информация о кислородном окончании поверхности (0001) неоднозначна. Существует значительный разброс в данных о релаксации поверхности. Так, значение –7.1% приводится в [2], тогда как значения –20.1 и –23.1% получены в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) и локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного функционала в работе [3]. Результаты по исследованию адгезии металлических пленок различаются как по величинам энергий, так и по выводам о механизмах химической связи на границах раздела. На связь металлических адатомов с оксидной подложкой существенным образом может повлиять ЭС адсорбата. При изучении металлических адсорбатов на поверхности необходимо корректно оценивать величину энергии связи и знать равновесную геометрию адсорбции как при низких, так и при высоких концентрациях адсорбатов. Полученные в настоящее время результаты показывают достаточно сильную зависимость энергетических характеристик от модели поверхности и расчетного метода [6]. Энергия связи адсорбатов с поверхностью влияет на механизмы роста металлических кластеров, а также определяет диффузию металлических атомов в объем оксидов. На последний процесс существенным образом влияют имеющиеся в подложке структурные дефекты. Их роль в химии поверхности металлических оксидов очень значительна. Дефекты влияют на химическую реактивность

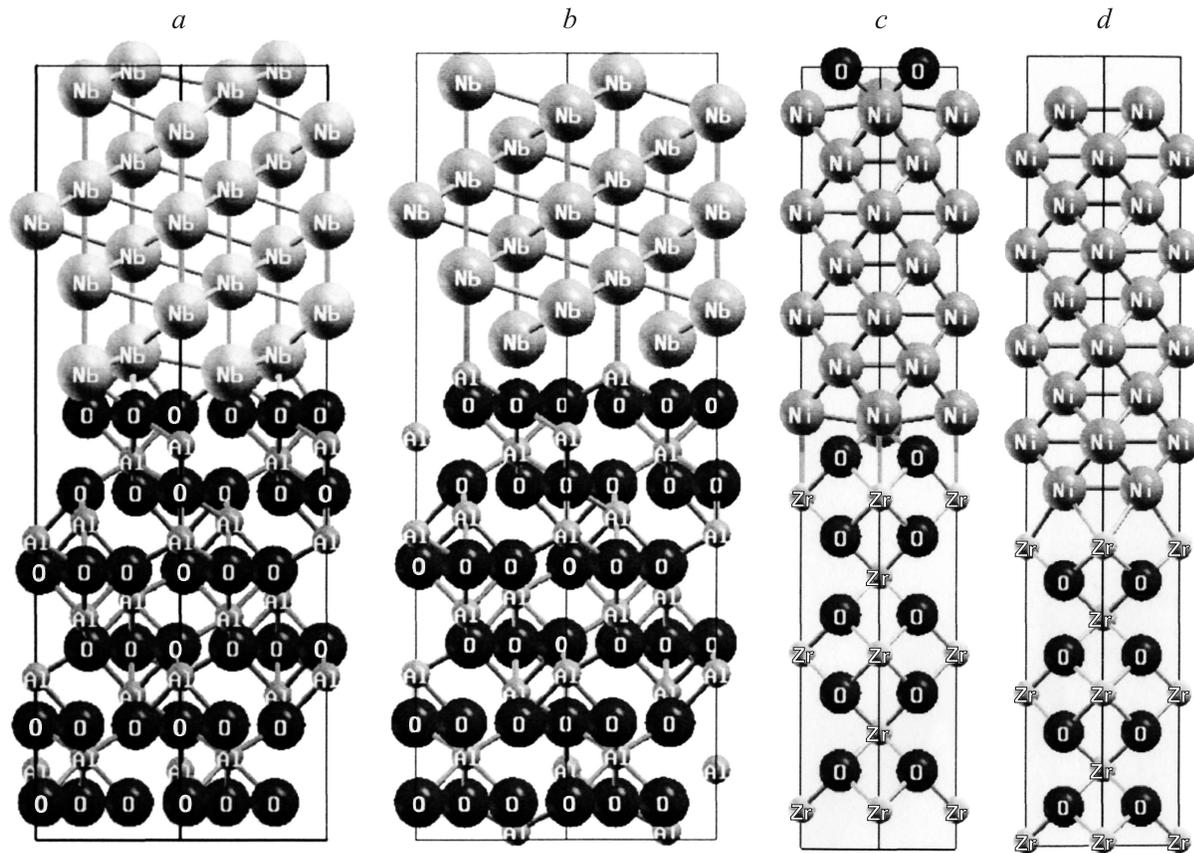


Рис. 1. Атомная структура релаксированных границ раздела Nb/(Al₂O₃)_O (a), Nb/(Al₂O₃)_{Al} (b), Ni/(ZrO₂)_O (c) и Ni/(ZrO₂)_{Zr} (d).

поверхности и механизмы связи с адсорбатами. При наличии дефектов, в частности кислородных вакансий, объясняются характерные пики в запрещенных щелях в оптических спектрах оксидов простых и переходных металлов. Точечные дефекты в объемном оксиде алюминия изучались, например, в работах [7–9] (см. также ссылки в них). Однако даже для объемного материала имеется значительный разброс в полученных значениях энергии образования кислородных вакансий E_f . Например, для оксида алюминия приводится значение ~ 10 eV [9], тогда как в [8] была найдена практически в 2 раза меньшая энергия образования кислородной вакансии (5.83 eV). В меньшей степени рассматривалось образование точечных дефектов в поверхностных слоях [9] и их влияние на адгезию на границах раздела.

Таким образом, для объяснения механизмов взаимодействия переходных металлов с оксидными поверхностями необходимы систематические и сравнительные теоретические исследования ЭС поверхности и границ раздела. В предыдущих работах мы изучили ЭС оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ как в объеме, так и на поверхности [10,11]. Целью настоящей работы является изучение ЭС границ раздела Nb/Al₂O₃(0001) и Ni/ZrO₂(001) и определение электронных факторов, ответственных за связь металл-подложка, в том числе в присутствии дефектов в поверхностных слоях.

2. Методика расчета

Атомная и электронная структура двух окончаний поверхности оксида алюминия со структурой корунда α -Al₂O₃(0001) и кубического диоксида циркония C-ZrO₂(001), а также границ раздела Nb/Al₂O₃(0001) и Ni/ZrO₂(001) исследовалась в рамках псевдопотенциального подхода. Поверхность моделировалась многослойными повторяющимися пленками, разделенными промежутками вакуума, величина которого была равна не менее 10 Å. Расчетная ячейка для описания поверхности α -Al₂O₃(0001) содержала шесть слоев атомов кислорода и 12 атомных слоев алюминия. Для описания поверхности C-ZrO₂(001) было достаточно шести атомных слоев циркония и пяти–семи слоев кислорода. В расчете использовались следующие структурные параметры: $a = 4.763$ Å и $c = 13.003$ Å для Al₂O₃ и $a = 5.088$ Å для кубического ZrO₂. Рассчитанные теоретические равновесные параметры решеток оксидов отличаются от экспериментальных параметров менее чем на $\sim 1.0\%$. Металлические пленки Nb(111) или Ni(001) рассматривались как на кислородном, так и на металлическом окончании поверхностей. Число слоев в пленке ниобия варьировалось от одного до одиннадцати. На кислородном окончании поверхности Nb занимал позицию алюминия, в этом случае рассматривалось 11 слоев Nb(111)

(рис. 1, *a*). На металлическом окончании поверхности Al₂O₃(0001) ниобий занимал позицию следующего атома алюминия. В этом случае пленка ниобия содержала девять атомных слоев (рис. 1, *b*). При рассмотрении ниобия на оксидной подложке учитывалось также тетрагональное искажение металлической пленки, поскольку параметр решетки ниобия ($a = 3.30 \text{ \AA}$) отличается на $\sim 2.3\%$ от параметра подложки.

Расчетная ячейка для описания границы раздела Ni/ZrO₂(001) содержала одиннадцать атомных слоев ZrO₂(001) (для кислородного окончания) и семь атомных слоев Ni(001). Никель занимал позицию следующего атома циркония. На циркониевом окончании поверхности никель рассматривался в позиции кислорода. В этом случае рассматривалось девять атомных слоев Ni(001). Поскольку $a_{c\text{-ZrO}_2} \approx \sqrt{2} a_{\text{FCC-Ni}}$, при построении границы раздела совмещались направления Ni[100] и ZrO₂[110], при этом модифицировалась решетка никеля, чтобы совместить ее со структурой ZrO₂-*c* (2×2). Деформация в плоскости поверхности (растяжение решетки никеля на 2.2%) компенсировалась $\sim 4.3\%$ сжатием межплоскостных расстояний в никеле. Кроме того, для описания границы раздела использовалась симметричная модель пленки для ZrO₂ и Ni. В обоих случаях атомы трех центральных слоев оксидной и металлической пленок фиксировались при значениях межслоевых расстояний для объемного материала, тогда как положения атомов для остальных слоев оптимизировались с использованием динамики Ньютона. Оптимизация положений атомов и межслоевых расстояний проводилась с использованием $4 \times 4 \times 1$ сетки *k*-точек, энергия обрезания была равна 350 eV для Nb/Al₂O₃(0001) и 500 eV для Ni/ZrO₂(001). Энергия, затрачиваемая на отрыв металлической пленки W_{sep} , рассчитывалась по формуле

$$W_{\text{sep}} = (E_1 + E_2 - E_b)/2A,$$

где E_b — полная энергия многослойной пленки, содержащей оксид и металл, E_1 и E_2 — полные энергии пленок в той же конфигурации, но содержащие только металлическую или оксидную часть, A — площадь поверхности границы раздела.

3. Граница раздела Nb/Al₂O₃(0001)

В случае металлического окончания поверхность Al₂O₃(0001) испытывает большую отрицательную релаксацию $\Delta d_{ij}/d_0$, где i и j — номера слоев от поверхности, а d_0 — значение межслоевого расстояния в объемном материале. Разброс в значениях релаксации первого межслоевого расстояния d_{12} — от -69.6 [2] до -93.8% [9], тогда как кислородное окончание поверхности обнаруживает меньшие отрицательные релаксации: -7.1 [2] и -20.1% [3]. В настоящем расчете в рамках GGA-приближения для обменно-корреляционного функционала были получены значения релаксации, равные -82.4 и -8.5% для металлического

и кислородного окончаний соответственно. Как показано в [3], значения d_{12} отличаются незначительно (порядка 2%) в зависимости от используемого приближения для обменно-корреляционного функционала. В целом, в большинстве расчетов для металлического окончания поверхности получаются значения релаксации порядка -80 — -85% . Алюминий находится практически в одном слое с атомами кислорода, тогда как для второго от поверхности межслоевого расстояния d_{23} наблюдается положительная релаксация 1.2%. Значения релаксаций первых четырех межслоевых расстояний, полученные нами для кислородного окончания, находятся в хорошем согласии с результатами работы [2].

Релаксация между атомными слоями пленки ниобия существенней на границе раздела (Nb/Al₂O₃)_o с кислородным окончанием оксидной подложки (табл. 1). Значительное увеличение расстояния между первым слоем ниобия и кислородом находится в хорошем согласии с результатом, полученным в [3], где также использовалось GGA-приближение, а также в [1], где использовалось LDA-приближение и рассматривалось только шесть атомных слоев ниобия. Расстояние ниобия от кислородной поверхности составляет 1.16 \AA (1.14 [1] и 1.16 \AA [3]) после релаксации, тогда как в нерелаксированной пленке оно было равно 0.84 \AA . Отметим, что при релаксации одного монослоя ниобия было получено значение межплоскостного расстояния Nb₁—O, равное 0.75 \AA , что больше, чем в работе [3] (0.65 \AA), но меньше, чем в [1] (0.96 \AA). В то же время расстояние между поверхностным кислородом и алюминием второго слоя (0.98 \AA) хорошо согласуется с результатом [3]. Расстояние между первым и вторым слоем ниобия уменьшается до 0.55 \AA , как и в [1]. В целом релаксация на границах раздела существенным образом зависит от модели ячейки, заложенной в расчете, поскольку проблема состоит в правильной предварительной оценке интерфейсного объема. Расстояние между ниобием и поверхностным слоем оксида существенно различается при его оценке

Таблица 1. Релаксация межплоскостных расстояний (в %) по отношению к соответствующим объемным расстояниям (результаты приведены для приближения обобщенного градиента для обменно-корреляционного функционала)

Слой	Nb/(Al ₂ O ₃) _o			Nb/(Al ₂ O ₃) _{Al}		
	Наш расчет	[2]	[3]	Наш расчет	[2]	[3]
Nb ₄ —Nb ₃	−9.3	−2.4	−6.49	−4.4	−3.1	−4.6
Nb ₃ —Nb ₂	28.4	12.2	12.9	−4.0	3.6	−9.0
Nb ₂ —Nb ₁ (Al)	−40.0	−26.3	−35.4	8.9	−2.1	5.3
Nb ₁ (Al)—O	37.6	30.4	37.9	−5.9	−2.2	−7.5
O—Al	5.4	10.1	8.05	7.1	8.5	4.67
Al—Al	−15.8	−17.2	−19.6	−21.0	−12.9	−17.5
Al—O	5.3	7.1	7.7	8.2	8.7	7.3
O—Al	−0.2	−0.9	2.4	0.7	1.7	1.3

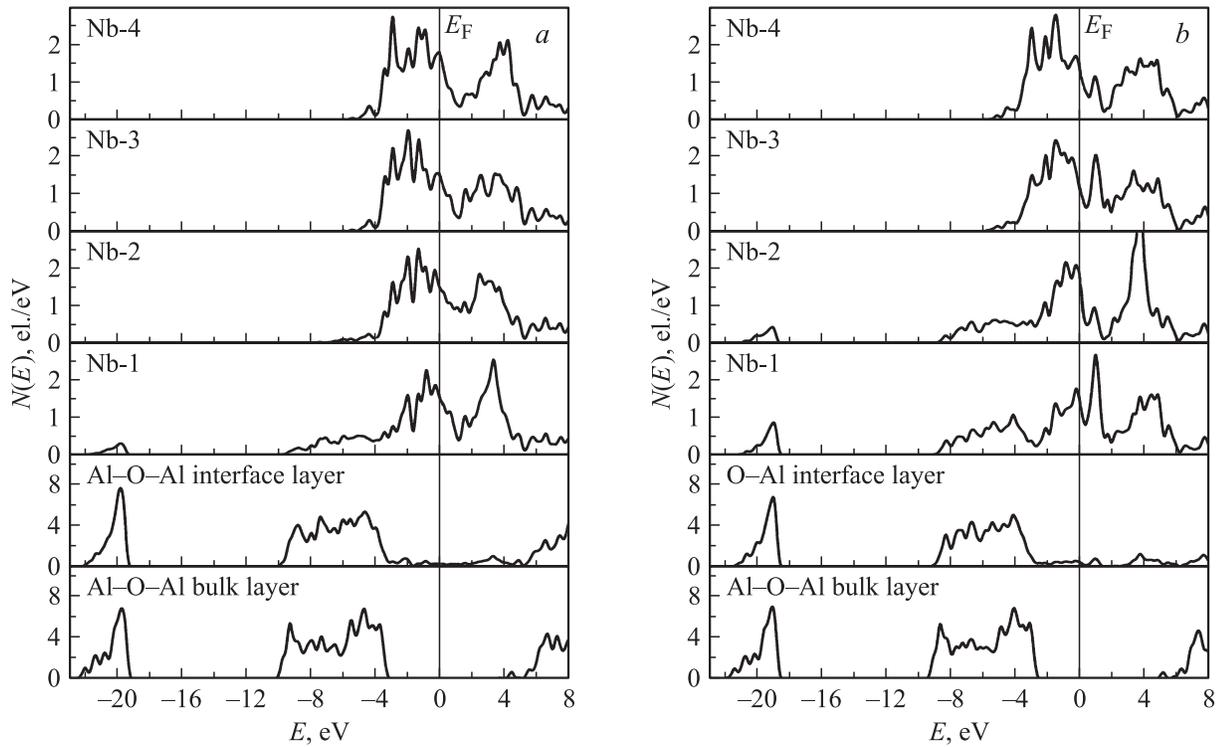


Рис. 2. Локальные ПЭС ниобия на металлическом (*a*) и кислородном (*b*) окончаниях оксидной поверхности. На нижних панелях приведены плотности состояний объемного слоя оксида алюминия.

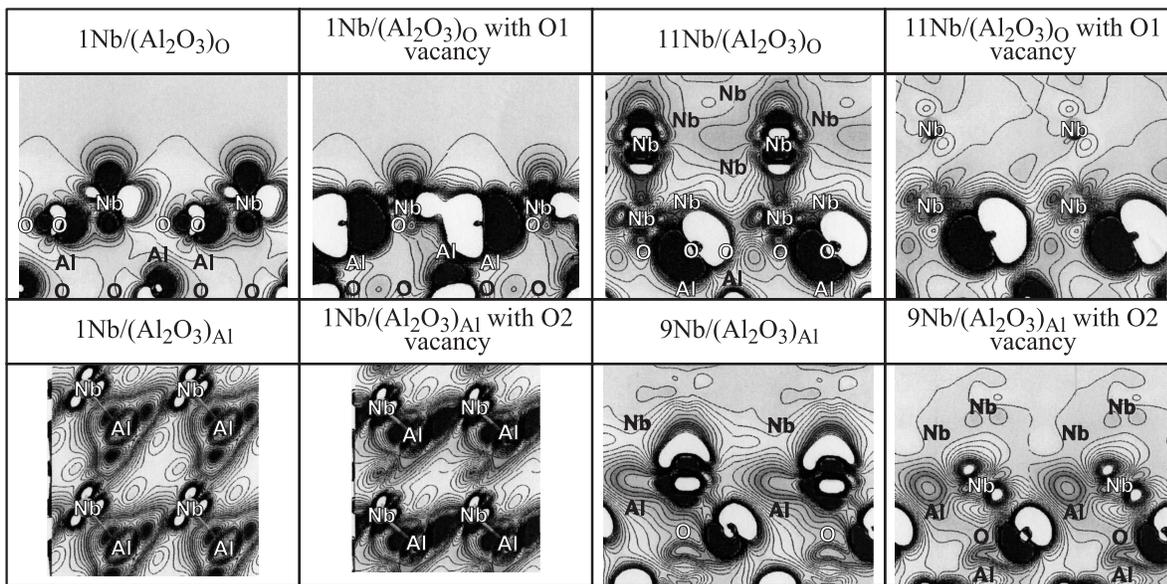


Рис. 3. Распределение разности зарядовых плотностей $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{oxide}}(r) + \rho_{\text{metal}}(r) - \rho_{\text{met/ox}}(r)$ на границах раздела $\text{Nb}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$ (вверху) и $\text{Nb}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$ (внизу) в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей через первый атом ниобия (за исключением $1\text{Nb}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$, для которого показано распределение $\Delta\rho$ в плоскости, параллельной поверхности и проходящей через середину связи Nb–Al). Расстояние между контурами $\sim 0.01 \text{ el}/\text{\AA}^3$.

Таблица 2. Энергии растворимости алюминия в Nb (E_S), образования междоузельного атома Al в Nb (E_I), вакансии в Nb (E_V) и энергии диффузии алюминия в соответствующие узлы решетки ниобия (eV/atom)

E_S	E_I	E_V	E_{IS}	E_{IV}	E_{IV}
0.76 (0.86*)	5.02 (5.17*)	2.83 (2.73*, 3.03**)	0.11 (0.74*)	5.89 (6.77*)	-1.97 (-1.99*)

*Данные [3].

** Данные [14].

из расчета одного адатома ниобия на оксидной поверхности или из релаксации пленки, состоящей из трех слоев Nb (0.75 и 1.37 Å). Полученное значение релаксации межслоевого расстояния между поверхностными слоями алюминия и кислорода (-5.9%) для металлического окончания поверхности оксида алюминия находится между значениями -2.2 и 7.5%, приведенными в работах [2,3]. Расстояние между алюминием и первым слоем Nb практически не изменяется в работе [2], но возрастает в нашем расчете на 8.9% (до 0.99 Å). Последующие межплоскостные расстояния между атомами ниобия сокращаются. Заметим, что в ранних работах не учитывалось тетрагональное искажение пленок ниобия, что было учтено в настоящем расчете.

На рис. 2 приведены плотности электронных состояний (ПЭС) для двух границ раздела в системе Nb/Al₂O₃(0001). Как показывают результаты расчетов локальных и парциальных ПЭС, на границе раздела наблюдается сильное взаимодействие между d -орбиталями Nb и $2p$ -орбиталями кислорода (рис. 2). Отметим, что резкий пик ПЭС выше энергии Ферми, как показал расчет поверхности Nb(111), обусловлен именно поверхностными состояниями ниобия. Распределения разности зарядовой плотности $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{oxide}}(r) + \rho_{\text{metal}}(r) - \rho_{\text{met/ox}}(r)$ в системе с монослоем ниобия и с многослойными пленками приведены на рис. 3, который наглядно демонстрирует, что на границах раздела Nb/(Al₂O₃)_O уже не наблюдается явной картины ионного механизма связи, характерного для монослоя ниобия.

Нами было рассмотрено несколько возможных вариантов отрыва металлической пленки Nb от оксидной подложки. Энергия отрыва металлической пленки от кислородного окончания поверхности (9.9 J/m²) много больше, чем для алюминиевого окончания подложки (2.4 J/m²). Если отрыв пленки на кислородном окончании проходит между первым и вторым слоем ниобия, формируя таким образом металлическое окончание поверхности, поскольку Nb замещает алюминий, энергия отрыва составляет 4.0 J/m², что находится в хорошем согласии со значением 3.8 J/m² [2]. Полученное значение энергии больше, чем для варианта отрыва пленки от алюминиевого окончания поверхности. Последний факт может быть объяснен более сильной металлической связью в пленке ниобия, обусловленной d -орбиталями ниобия, по сравнению с металлической связью d -орбиталей Nb с sp -орбиталями Al. Химическая связь на границе раздела Nb/(Al₂O₃)_O обусловлена сильной ги-

бридизацией состояний ниобия с $2p$ -орбиталями кислорода. Отметим, что связь монослоя ниобия с оксидной подложкой более сильная, чем в случае толстой пленки ниобия. Значения W_{sep} для кислородного и алюминиевого окончаний поверхности равны 12.5 J/m² (10.8 J/m² [2]) и 3.5 J/m² соответственно. Данный факт может быть объяснен более сильной ионной составляющей в механизме связи в случае монослоя ниобия (рис. 3). Зная энергию отрыва для металлических пленок от оксидной поверхности, можно оценить энергию границы раздела по формуле

$$\sigma_I = \sigma_{\text{Nb}} - \sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} - W_{\text{sep}}. \quad (1)$$

Отметим, что расчет поверхностной энергии σ_S для стехиометрического (металлического) окончания поверхности дает значение 1.69 J/m². Разброс в теоретических значениях поверхностной энергии — от 1.54 [12] до 2.15 J/m² [3]. Поверхностная энергия ниобия равна 2.37 J/m², что находится в хорошем согласии с экспериментом (2.44 J/m² [1,13]). Для нестехиометрической кислородной поверхности оценка σ_S и σ_I зависит от химического потенциала кислорода, значение которого в оксиде может изменяться

$$\sigma_I = [E_{\text{Nb/Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{Al}}/2\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (N_{\text{O}} - 3/2N_{\text{Al}})(\mu_{\text{O}} + \Delta\mu_{\text{O}})]/2A. \quad (2)$$

Настоящие расчеты также показали большую разницу в поверхностных энергиях ($\Delta\sigma_S = 2.12$ J/m² при $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$) (рис. 4). Полученное в [3] значение поверхностной энергии для кислородного окончания также почти в 2 раза больше, чем для алюминиевого окончания. Проведенные оценки энергии обеих границ раздела показаны на рис. 4. Отметим, что энергия стехиометрической границы раздела Nb/(Al₂O₃)_{Al} находится в хорошем согласии с результатами [3]. Как видно из рис. 4, при $\Delta\mu_{\text{O}} < -4$, 5 eV стабильной является граница раздела Nb/(Al₂O₃)_{Al}, тогда как при $\Delta\mu_{\text{O}} > -4.5$ eV граница Nb/(Al₂O₃)_O становится более стабильной, однако почти при этих же энергиях возможно образование оксида ниобия, т.е. область возможной стабильности границы раздела Nb/(Al₂O₃)_O очень мала. Оценки энергии границ, проведенные по формулам (1) и (2), находятся в хорошем согласии между собой.

Отметим, что мы также оценили возможность диффузии алюминия из оксида в ниобий. В табл. 2 приведены значения некоторых характерных энергий (энергия

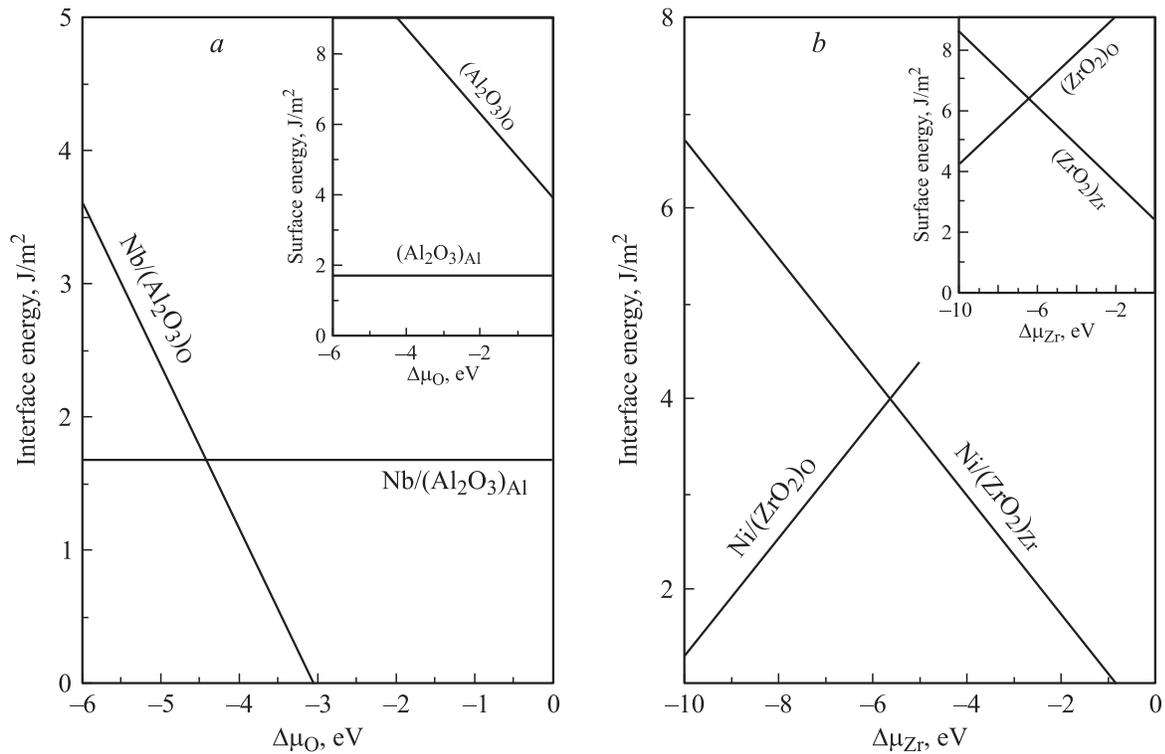


Рис. 4. Энергии границ раздела металл–оксид для двух окончаний поверхности оксида для Nb/Al₂O₃ (a) и Ni/(ZrO₂) (b). На вставках приведены энергии оксидных поверхностей.

растворимости алюминия в объемном ниобии, энергия формирования междоузельного атома Al в ниобии, а также энергия образования вакансии в объемном ниобии). Расчеты проводились в удвоенной ячейке Nb (2 × 2 × 2). Полученные значения корректно согласуются с данными работы [3] и экспериментом [14]. Для оценки энергетике, необходимой для понимания процесса диффузии атомов подложки Al в глубь металлической пленки, мы прежде всего оценили энергию E_D (энергию диффузии алюминия в ниобий) как разность энергий кислородного и металлического окончаний плюс химический потенциал атома, который диффундирует в пленку. Химический потенциал алюминия брался из расчета данной величины в объемном материале. Поскольку использовалась модель симметричной пленки, у нас было две границы раздела и соответственно два атома алюминия. Значения энергий, необходимых для внедрения атома в междоузлие ($E_{1I} = E_D + E_I$), замещения атома матрицы ($E_{1V} = E_D + E_V$) или вакансионного узла ($E_{1S} = E_D + E_S$), приведены в табл. 2. Рассчитанное значение E_D , равное в 0.87 eV, несколько ниже, чем в [3]. Отметим, что в наших расчетах использовались более толстые пленки как для оксида, так и для ниобия. Толщина пленки ниобия была равна 6 атомным слоям в [3], а в нашем расчете она составляла 9 и 11 атомных слоев для металлического и оксидного окончаний поверхности соответственно. Кроме того, в расчете [3] между пленками ниобия находится промежуток вакуума,

который отсутствовал в нашем расчете. Несмотря на полученные численные различия, вывод о предпочтительности диффузии в вакансионный узел следует из обоих расчетов. В то же время необходимо отметить, что концентрация вакансий в ниобии даже при высоких температурах достаточно мала ($\sim 10^{-3}$).

4. Граница раздела Ni/ZrO₂(001)

На рис. 1, c, d приведены атомные структуры границ раздела Ni/ZrO₂(001). В отличие от оксида алюминия поверхностная ЭС диоксида циркония и его границ раздела с металлами исследовалась в единичных работах [4,5,11]. В работе [11] нами изучалась ЭС идеальных низкоиндексных поверхностей для кубической и тетрагональной (T) фаз диоксида циркония с использованием полнопотенциального метода присоединенных плоских волн. Поверхность (001) в обеих фазах, как и рассмотренная выше поверхность Al₂O₃(0001), характеризуется чередованием слоев кислорода и металла и может иметь два окончания. Кубическая фаза при релаксации всегда искажается до тетрагональной. Если сопоставлять идеальные поверхности (001) для C- и T-фаз, то в T-фазе для структуры с цирконием в поверхностном слое наблюдается смещение атомов циркония в сторону объема, тогда как атомы кислорода смещены к поверхности. Релаксация поверхности T-ZrO₂(001) ведет к ее уплощению. Значения релаксации поверх-

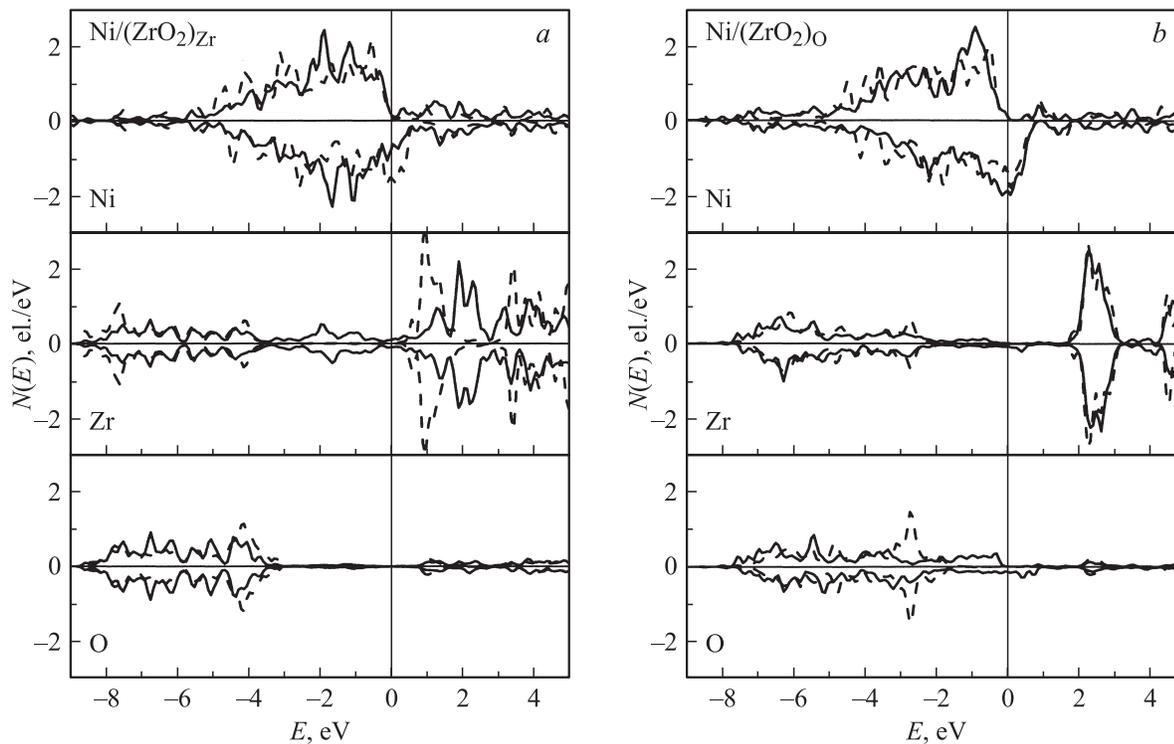


Рис. 5. Локальные плотности электронных состояний Ni, Zr и O для границ раздела Ni/(ZrO₂)_{Zr} (a) и Ni/(ZrO₂)_O (b). Сплошными кривыми показаны ПЭС атомов вблизи границы раздела, штриховыми — ПЭС для центральных (объемных) слоев пленок оксида и металла.

ности C-ZrO₂(001) равны -11.6 и -23.9% для металлического и кислородного окончания поверхности, тогда как для T-ZrO₂(001) были получены меньшие значения -1.1 и -5.7% соответственно. На рис. 5 приведены локальные ПЭС атомов вблизи двух границ раздела. Видно, что ПЭС никеля искажаются оксидной подложкой несущественно. В то же время ПЭС атомов кислорода или циркония первого слоя на границе раздела искажаются достаточно сильно, тогда как ПЭС атомов второго от границы слоя уже практически не отличаются от объемных ПЭС. Отметим, что центральные слои оксида и металла хорошо воспроизводят плотность состояний объемных материалов. На границе раздела с цирконием магнитный момент никеля равен $0.20 \mu_B$ (такое же значение было получено в работе [5]), однако магнитный момент значительно повышается (до $0.8 \mu_B$) на границе Ni/(ZrO₂)_O. На этой же границе раздела кислород имеет заряд на $0.13 e$ ($0.16 e$ [5]) меньше, чем в центральном слое. Равновесная длина связи Zr–Ni равна 2.63 \AA (2.72 \AA [5]), что меньше суммы соответствующих атомных радиусов. Этот факт указывает на сильную металлическую связь между двумя атомами переходных металлов на границе раздела. На границе Ni/(ZrO₂)_O значение равновесной длины связи Ni–O равно 2.08 \AA . В целом связь Ni–O имеет меньшую ионную составляющую по сравнению со связью Zr–O в оксиде. Необходимо заметить, что межплоскостные расстояния для границы раздела Ni/(ZrO₂)_O изменяются

незначительно при релаксации в оксидной подложке (d_{12} увеличивается на 2.3%), тогда как для Ni/(ZrO₂)_{Zr} наблюдается уменьшение d_{12} на 9.6% . Расстояние между кислородным слоем и никелем на границе раздела было равно 1.42 \AA , а между никелем и циркониевым атомным слоем — 1.91 \AA . Релаксационные эффекты быстро затухают в глубь оксидной и металлической пленок. Распределения зарядовых плотностей (рис. 6) демонстрируют различие в механизмах связи для двух границ раздела. Если в первом случае мы видим преобладание ионной составляющей в механизме связи, то во втором случае наблюдаем металлический тип связи.

На рис. 4 приведены диаграммы зависимости поверхностной энергии для двух окончаний оксидной поверхности и энергии двух границ раздела. Заметим, что в этом случае оба окончания поверхности на границе раздела с никелем являются нестехиометрическими. Оценка σ_S для циркониевого окончания была проведена по формуле

$$\sigma_S = [E_{Zr/ZrO_2} - 1/2N_O \times \mu_{ZrO_2} + (N_O/2 - N_{Zr})(\mu_{Zr} + \Delta\mu_{Zr})]/2A, \quad (3)$$

где μ_{ZrO_2} и μ_{Zr} — химические потенциалы объемного оксида и циркония, а N_{Zr} и N_O — число атомов циркония и кислорода в пленке. Можно использовать формулу, в которую так же как и в (2), входит химический потенциал кислорода. Химические потенциалы циркония

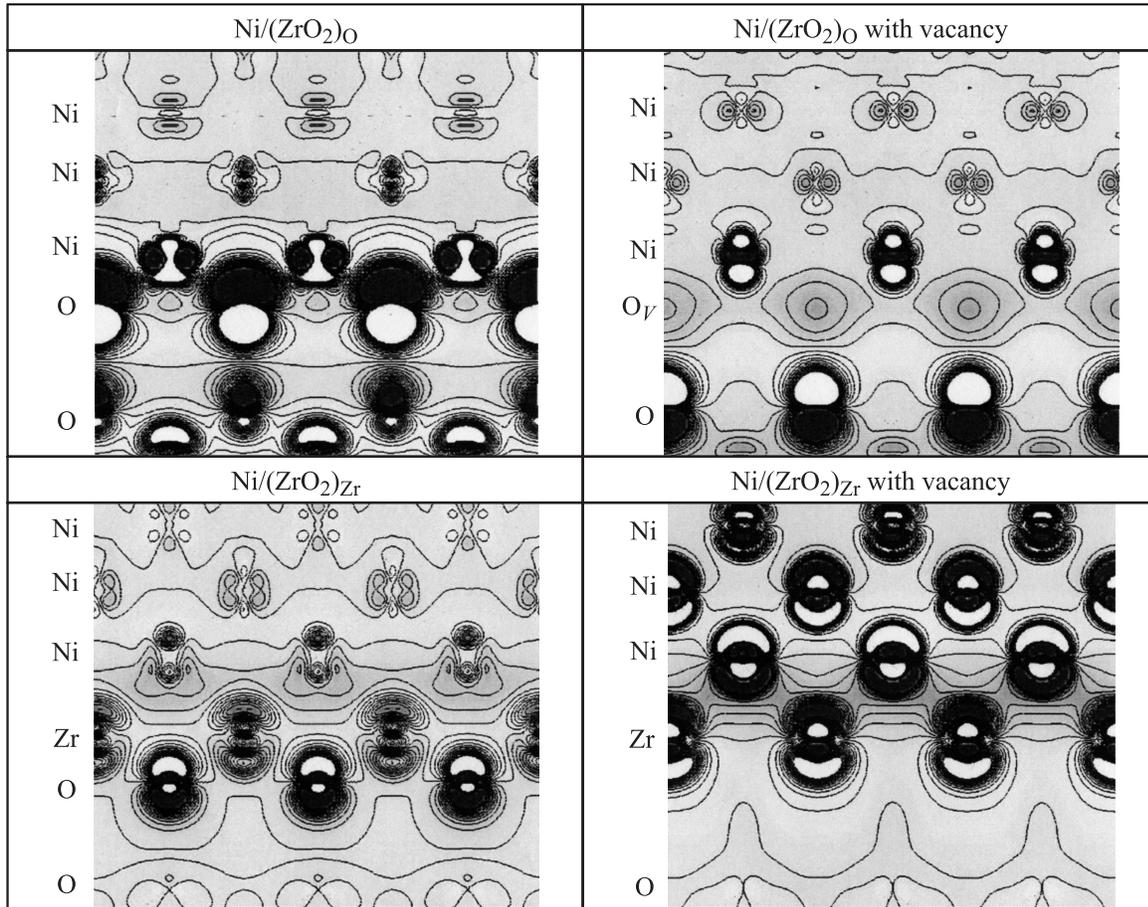


Рис. 6. Распределение разности зарядовых плотностей на границах раздела $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$ (вверху) и $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$ (внизу) в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей через первый атом никеля.

и кислорода оцениваются из их основного состояния (объемного и молекулярного). Проведенные оценки показывают, что поверхность с циркониевым окончанием стабильна до $\Delta\mu_{\text{Zr}} = -6.5 \text{ eV}$ (рис. 4). Подчеркнем, что в случае искусственного удаления каждого второго атома кислорода мы получаем стехиометрический состав пленки. В этом случае поверхностная энергия равна 2.18 J/m^2 , что находится в разумном согласии со значением, полученным для поверхности (001) в тетрагональном диоксиде циркония — 1.96 J/m^2 [4]. Как отмечалось выше, поверхность кубической фазы всегда релаксирует к тетрагональной структуре, кроме того, в настоящей модели элементарная ячейка строилась на основе тетрагональной с минимальным базисом и без смещений атомов кислорода.

Оценка энергии границы раздела оксида с никелем была проведена по формуле

$$\sigma_I = [E_{\text{Zr/ZrO}_2} - N_{\text{Ni}}\mu_{\text{Ni}} - N_{\text{ZrO}_2}\mu_{\text{ZrO}_2} - \Delta N_{\text{Zr}} \times (\mu_{\text{Zr}} + \Delta\mu_{\text{Zr}})]/2A. \quad (4)$$

Здесь $\Delta N_{\text{Zr}} = 1$ для границы раздела $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$ и $\Delta N_{\text{Zr}} = -1$ для $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$. Интервал изменения

$\Delta\mu_{\text{Zr}}$ — от нуля до теплоты образования объемного оксида ΔH . Теоретическое значение $\Delta H = -12.08 \text{ eV}$ (-11.37 eV — экспериментальное значение [15]). Как видно из рис. 4, для $\Delta\mu_{\text{Zr}} > -6 \text{ eV}$ граница раздела $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$ стабильнее, чем $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$. Полученное значение энергии (когда две кривые пересекаются) равно 3.91 J/m^2 .

Проведенная оценка энергии отрыва металлических пленок никеля от двух окончаний поверхности показала, что значения W_{sep} различаются на 1.0 J/m^2 (6.15 J/m^2 для $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$ и 5.15 J/m^2 для $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$). Результаты находятся в согласии со значениями 5.74 и 5.01 J/m^2 , полученными в [5]. Отметим, что в работе [5] использовалось GGA-приближение, тогда как мы использовали LDA-приближение, которое лучше воспроизводит экспериментальные параметры решеток оксида циркония и никеля. Кроме того, в настоящей работе изучались более толстые металлические пленки. В отличие от рассмотренного выше случая $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обе границы раздела Ni/ZrO_2 обнаруживают сильную металл-керамическую связь, которая, как отмечалось выше, обеспечивается двумя разными механизмами.

5. Влияние кислородных вакансий на адгезию металлических пленок

Представлялось интересным проанализировать возможное влияние кислородных вакансий на адгезию в изученных системах. Прежде всего были проведены оценки энергии формирования нескольких типов дефектов, в том числе вакансий кислорода и алюминия, дефектов Шоттки и Френкеля в объемных материалах. Имеющиеся данные по энергиям образования структурных дефектов в Al₂O₃ достаточно противоречивы [8,9]. В работе [9] были выполнены расчеты в рамках трех вычислительных методик для ячеек, содержащих от 80 до 270 атомов. Разброс в энергиях образования вакансий кислорода, полученных в рамках теории функционала электронной плотности двумя вычислительными методиками, составил более 1 eV (10.34 eV при расчете методом проекционных присоединенных волн [16] и 9.25 eV при расчете псевдопотенциальным методом [17]). Результаты практически не зависели от размера ячейки, поскольку погрешность подобных расчетов в основном обусловлена энергией атома кислорода, которая рассчитывается недостаточно точно в обоих подходах. Отметим, что E_f^v кислорода для нерелаксированной структуры была равна 38.36 eV [8]. Учет релаксаций атомов вблизи вакансии существенно повлиял на энергию образования кислородной вакансии (5.83 eV). Проведенная в настоящей работе оценка энергии образования кислородной вакансии в рамках GGA-приближения с учетом релаксации атомных позиций всех атомов дала значение 10.28 eV. Отметим, что в [9] оптимизировались положения только 89 атомов, которые находились в сфере радиуса 5.8 Å вокруг вакансии. Для вакансии алюминия было получено значение, равное 15.55 eV (15.49 eV [9]). Таким образом, полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными [9]. Предпочтительность образования кислородной вакансии также следует из расчетов для диоксида циркония (9.92 и 22.41 eV для вакансий кислорода и циркония соответственно). В этом случае расчет проводился в удвоенной по трем направлениям ячейке, которая содержала 96 атомов. Вакансии находились на расстоянии, исключающем взаимодействие между ними.

На металлическом окончании поверхности Al₂O₃(0001) рассматривались вакансии во втором и пятом атомных слоях. Энергия образования вакансии во втором слое равна 9.08 eV (8.91 eV [9]), а в пятом слое — 10.12 eV (9.53 eV [9]). Значение E_f^v для кислородной вакансии в пятом слое незначительно отличается от объемного, поскольку в этом случае ближайшее атомное окружение вакансии такое же, как в объемном материале. Влияние поверхности, как правило, распространяется лишь на несколько поверхностных слоев, но в случае металлического окончания Al₂O₃(0001) большие отрицательные релаксации первого слоя достаточно сильно возмущают атомы последующих слоев. Межслоевое расстояние между атомами кислорода пятого слоя

и последующим слоем алюминия увеличен на 6.4%. В случае вакансии в пятом слое, как и в [9], не наблюдается значительных возмущений соседних к вакансии атомов (в отличие от результатов работы [8]), поэтому энергия образования близка к объемному значению. Для образования кислородной вакансии на поверхности требуется существенно меньшая энергия (1.92 eV).

Наличие кислородных вакансий на поверхности или в подповерхностных слоях влияет на химическую связь с металлами на границах раздела и, следовательно, на энергию отрыва металлических пленок. Проведенные оценки для Nb/(Al₂O₃)_o показали, что появление кислородных вакансий на поверхности приводит к значительному уменьшению W_{sep} — до 4.53 J/m². С другой стороны, если отрыв происходит между первым и вторым слоем ниобия, то энергия отрыва увеличивается на 0.4 J/m², поскольку в этом случае несколько ослабляется связь ниобия с подложкой, но усиливается связь Nb₁–Nb₂. Соответственно значительно понижается энергия отрыва одного монослоя ниобия от кислородного окончания поверхности (6.62 J/m²). На металлическом окончании поверхности образование кислородных вакансий в подповерхностном слое практически не влияет на энергию отрыва металлической пленки. Значение $W_{sep} = 2.31$ J/m² было получено для девятислойной пленки и 3.64 J/m² — для монослоя Nb. В последнем случае Nb, который занимает позицию второго атома алюминия, релаксирует к кислородной вакансии и располагается на расстоянии 0.55 Å от поверхностного слоя (0.75 Å в отсутствие вакансии). Приведенные на рис. 3 распределения разностей зарядовых плотностей для дефектных границ раздела также наглядно демонстрируют слабое влияние подповерхностных вакансий на металлическую связь ниобия с алюминием.

Энергия образования кислородной вакансии для поверхности ZrO₂(001) с кислородным окончанием равна 2.76 eV. В то же время энергия связи поверхностного кислорода с циркониевой подложкой равна –9.36 eV, что значительно превышает энергию связи следующих кислородных атомов [11]. Напомним, что поверхность ZrO₂(001) с кислородным окончанием в используемой модели может иметь два или четыре атома кислорода в поверхностном слое, причем в первом случае это соответствует правильной стехиометрии пленки. Как и в рассмотренном выше случае, E_f^v кислородной вакансии в третьем или четвертом атомном слое (в зависимости от окончания поверхности) уже близка к объемному значению ~ 10 eV. Рассмотрим влияние кислородных вакансий на адгезию никеля на границе раздела Ni/ZrO₂(001). Появление кислородных вакансий на поверхности значительно понижает энергию отрыва металлической пленки никеля (до 1.23 J/m²), тогда как вакансии в подповерхностном слое ведут к уменьшению работы отрыва лишь на 0.15 J/m². Изменения зарядовой плотности на границах раздела в присутствии поверхностных и подповерхностных вакансий показаны на рис. 6. Видно, что появление поверхностных вакансий критично сказывается на распределении заряда вблизи

границы раздела. Именно разрыв связей Ni–O является причиной понижения энергии адгезии. Появление подповерхностных вакансий хотя и приводит к увеличению гибридизации состояний Ni и Zr и поляризации никеля в пленке, однако ослабляет связи Zr–O, что в целом не приводит к существенному изменению энергии отрыва металлической пленки никеля.

6. Заключение

Выполнены *ab initio* расчеты атомной и электронной структуры идеальных и дефектных границ раздела Nb/Al₂O₃(0001) и Ni/ZrO₂(001). Проведены оценки поверхностных и интерфейсных энергий в рассматриваемых системах в зависимости от окончания поверхности и стехиометрии. Показано, что для обоих рассмотренных оксидов более стабильными являются металлические окончания поверхностей. Построены диаграммы стабильности границ раздела в зависимости от химических потенциалов кислорода и металла. Рассчитаны энергии образования кислородных и металлических вакансий в объеме и на поверхности. Показана предпочтительность образования вакансий кислорода с энергиями 10.28 и 9.92 eV для объемных Al₂O₃ и ZrO₂. Энергия образования поверхностных вакансий на кислородных окончаниях поверхностей Al₂O₃(0001) и ZrO₂(001) составили 1.92 и 2.76 eV. Показано, что механизм связи на рассмотренных границах характеризуется двумя типами взаимодействия в зависимости от окончания оксидной поверхности: гибридизация орбиталей Nb–Al и Ni–Zr или ионная связь Nb–O и Ni–O. Низкая степень адгезии на границе Nb–Al обусловлена слабой гибридизацией *d*-орбиталей Nb с *s*-, *p*-состояниями алюминия, на которую существенным образом влияют кислородные атомы второго от границы раздела слоя. Проведены оценки влияния кислородных вакансий на адгезию на границах раздела. Показано, что появление вакансий в поверхностном слое понижает энергию отрыва металлических пленок Nb и Ni от оксидных подложек на $\sim 5 \text{ J/m}^2$ за счет существенного уменьшения ионной составляющей в связи пленка–подложка. В то же время для металлических окончаний обеих оксидных поверхностей появление подповерхностных кислородных вакансий не является критичным. В этом случае энергия адгезии металлических пленок уменьшается несущественно ($\sim 0.10\text{--}0.15 \text{ J/m}^2$). Таким образом, проведенное исследование позволило раскрыть микроскопическую природу влияния кислородных вакансий на химическую связь и адгезию на двух исследованных границах раздела.

Список литературы

- [1] M.W. Finnis. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 5811 (1996).
- [2] I. Batirev, A. Alavi, M. Finnis. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1510 (1999).
- [3] W. Zhang, J.R. Smith. *Phys. Rev. B* **61**, 16 883 (2000).
- [4] A. Cristensen, E.A. Carter. *Phys. Rev. B* **58**, 8050 (1998).

- [5] J.I. Beltrán, S. Gallego, J. Cerdá, M.C. Muñoz. *Phys. Rev. B* **68**, 075 401 (2003).
- [6] N. Lopez, F. Illas, N. Rosch, G. Pacchioni. *J. Chem. Phys.* **110**, 4873 (1999).
- [7] A. Stashans, E. Kotomin, J.L. Calais. *Phys. Rev. B* **49**, 14 854 (1994).
- [8] Y.N. Xu, Z.Q. Gu, X.F. Zhang, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **56**, 7277 (1997).
- [9] J. Carrasco, J.R.B. Gomes, F. Illias. *Phys. Rev. B* **69**, 064 116 (2004).
- [10] С.Е. Кулькова, Л.Ю. Загорская, И.П. Шейн. *Изв. вузов* **11** 20 (2005).
- [11] S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, S.S. Kulkov. *Phys. Low-Dim. Struct. J*, **11** (2006).
- [12] H.P. Pinto, R.M. Nieminen, S.D. Elliott. *Phys. Rev. D* **70**, 125 402 (2004).
- [13] H. Wawra. *Z. Metallkd.* **66**, 395 (1975).
- [14] H.J. Wollenberger. In: *Physical metallurgy*, 4th ed. / Eds R.W. Cahn, P. Hassen. Elsevier Science BV, North-Holland, Amsterdam (1996). Ch. 18.
- [15] H.Y. Affey, J.F. Liebman, S.E. Stein. In: *NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69* / Eds W.G. Mallard, P.J. Linstrom. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. <http://webbook.nist.gov>.
- [16] P.E. Blochl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [17] J. Hutter et al. Computer code CPMD. IBM Zurich Research lab. and MPI für Festkörperforschung (1995–2001).