На правах рукописи

ЕРЕМЕЕВ Сергей Владимирович

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ДИЭЛЕКТРИКОВ СО СТРУКТУРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ, АДСОРБАТАМИ И ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский государственный университет» на кафедре теоретической физики, в ОСП «Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета» и в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН в лаборатории физики поверхностных явлений

Научные консультанты: д.ф.-м.н, профессор Кулькова Светлана Евгеньевна

д.ф.-м.н, профессор Потекаев Александр Иванович

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор Саранин Александр Александрович, Институт автоматики и проблем управления ДВО РАН

доктор физико-математических наук, профессор Козлов Эдуард Викторович, Томский государственный архитектурно-строительный университет

доктор физико-математических наук, Мельникова Наталья Васильевна, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, лаборатория физики нелинейных сред

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита состоится «11» июня 2009 г. в 14^{30} часов на заседании диссертационного совета Д.212.267.07 в Томском государственном университете по адресу: 634050 Томск, пр. Ленина, д. 36

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан _____
дата

Ученый секретарь
диссертационного совета _____ Ивонин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка новых перспективных материалов и технологий невозможна без понимания на микроскопическом уровне природы физико-химических свойств материалов и комплексных процессов, происходящих в объеме, на поверхности и границах раздела. Детальное знание атомной и электронной структуры поверхности и границ раздела необходимо для решения многих научных проблем и практических приложений в микроэлектронике, спинтронике, при разработке новых современных электронных, магнитных и оптических приборов, а также в гетерогенном катализе и других областях. Такие важнейшие современные технологии, как молекулярная эпитаксия, ионное легирование, лазерная обработка материалов, также тесно связаны с явлениями на поверхности твердого тела. Теоретические и вычислительные методы дают существенный вклад в научный и технологический прогресс и являются взаимодополняющими к экспериментальным методам исследования низкоразмерных систем. Современные методы зонной теории позволяют изучать электронные, оптические и магнитные свойства, возникающие вследствие понижения симметрии на поверхности. Они позволяют установить связь между атомной структурой материалов и их электронной подсистемой, а также объяснить микроскопическую природу многих свойств и процессов, наблюдаемых на поверхности и границах раздела. В настоящее время доминирующими первопринципными подходами для изучения низко-размерных систем являются псевдопотенциальный плоско-волновой метод и полно-потенциальный линейный метод присоединенных плоских волн. Несмотря на развитие параллельных вычислений и наряду с продолжающимся прогрессом компьютерной техники, ограничения на размеры изучаемых систем все еще являются существенным препятствием для решения многих актуальных задач. В этом направлении альтернативой является использование более упрощенных полуэмпирических методов.

В последние два десятилетия впечатляющий прогресс был достигнут в экспериментальной области, как с точки зрения полученной информации, так и в развитии методов исследования детальной геометрии поверхности. Наряду с этим появилась возможность исследования разнообразных структурных реконструкций на поверхностях металлов, полупроводников, диэлектриков первопринципными методами. Следует отметить, что значительная доля изученных на сегодняшний день поверхностных структур была предсказана теоретически. Отметим, что большое структурное разнообразие наблюдается при реконструкциях, вызванных адсорбатами на поверхности. При этом изменение поверхностных свойств носит более радикальный характер. В том числе на поверхностях могут формироваться двумерные упорядоченные сплавы элементов, не имеющих соответствующей упорядоченной фазы в объеме. Преимущество теоретических методов связано с тем, что результаты имеют физическую прозрачность и предсказательность для экспериментальных исследований.

Проблема влияния поверхностных дефектов на различные характеристики поверхности материалов, на рост тонких пленок, и т.п. связана с диффузией атомов, которая обеспечивается образованием и подвижностью поверхностных точечных дефектов. Реальные поверхности представляют собой систему плотноупакованных террас и ступеней. Более того, ступени на поверхностях играют важную роль в каталитических процессах, поскольку атомные узлы на ступенях являются предпочтительными для адсорбции различных атомов и молекул и в зависимости от условий могут либо ускорять, либо замедлять реакции, протекающие на поверхностях. Атомные узлы на ступенях важны для зарождения двумерных адсорбированных структур и роста пленок. Соответственно, энергетические характеристики термически активируемых дефектов должны зависеть от локального положения дефекта на

ступенчатой поверхности. Понимание взаимосвязи геометрических и энергетических факторов с их влиянием на диффузионные и электронные свойства поверхностей с дефектами является актуальной задачей для многих приложений.

Поверхности полупроводников традиционно представляют огромный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Хотя структурные и электронные свойства полупроводниковых поверхностей изучаются на протяжении нескольких десятилетий, многие поверхностные системы вследствие их сложной реконструкции остаются дискуссионными. Определение реальной атомной структуры поверхностей полупроводников III-V группы, и, в частности, арсенида галлия, для которого реконструкция поверхности чувствительна к ее химическому составу, остается актуальной задачей. Более сложной и важной задачей является изучение взаимодействий щелочных металлов и галогенов с разно-ориентированными поверхностями GaAs, что может быть использовано в современных технологиях селективного травления полупроводниковых поверхностей. Одним из направлений применений полупроводниковых соединений III-V группы является разработка на их основе новых материалов для спинтроники. Создание нового поколения источников поляризованных электронов основано на эмиссии из металл-полупроводниковых наноструктур. Оптимизация гетероструктур с целью повышения спиновой поляризации является актуальной задачей, при этом в качестве эмиттеров могут быть использованы пленки полуметаллических сплавов Гейслера. Экспериментальные исследования полуметаллических сплавов Гейслера обнаруживают, что может наблюдаться потеря полуметаллического поведения, как на поверхностях сплавов, так и на границах раздела сплав-подложка. Так как температура полупроводниковой подложки существенно влияет на реакции на границах раздела, структуру и чистоту кристаллов, магнитное и атомное упорядочение, то для технологических приложений необходимо контролировать рост пленок и минимизировать реакции на границах раздела. В этой связи исследования структурных, магнитных, кинетических свойств гибридных систем со сплавами Гейслера, а также влияния дефектов на границах раздела на полуметаллическое поведение является актуальной задачей. Кроме того, ферромагнитные сплавы Гейслера рассматриваются как перспективные материалы, которые могут быть использованы в разнообразных магнитомеханических приборах, сенсорах, в системах для записи и хранения информации, MEMS и др. Для многих приложений важны не объемные материалы, а тонкие пленки и слоистые структуры на их основе. Для объяснения взаимосвязи атомной, электронной и магнитной структуры в ферромагнитных и полуметаллических сплавах Гейслера необходимо детальней понимать роль физико-химических особенностей (элементный состав сплавов, концентрация компонентов), электронные факторы, дефектность структуры и их влияние на магнитное состояние.

Исследование электронной структуры границ раздела принципиально важно и для понимания свойств металл-оксидных систем. Металлические оксиды, такие как оксиды металлов четвертой группы и оксиды алюминия, находят все большее применение в современных технологиях, так как обладают хорошими механическими характеристиками и высокой химической инертностью. Металлические оксиды используются в качестве изолирующих слоев в микроэлектронике, лазерной оптике, катализе и для многих других технологических приложений. Для того, чтобы контролировать процессы на металл-оксидных границах раздела и их изменение под влиянием различных факторов необходимо знать электронную структуру поверхности оксидов в различных модификациях и ее реконструкцию при взаимодействии с металлическими адатомами и при росте пленок. Поскольку несовершенство структуры подложки может сказываться существенным образом на химической связи на границах

раздела, то необходимо исследовать влияние дефектности на адгезию металлических пленок и наночастиц.

Таким образом, при описании поверхностей твердого тела, в металлах, сплавах, полупроводниках и диэлектриках необходимо учитывать их реальную структуру, ее возможную реконструкцию и наличие точечных дефектов. Все эти факторы существенным образом влияют на электронные, магнитные, диффузионные и пр. свойства поверхностей, причем более критичным становится учет названных особенностей поверхности при рассмотрении взаимодействия поверхности с адсорбатами и при росте пленок. Хотя в настоящее время достигнут существенный прогресс как в экспериментальном, так и теоретическом изучении поверхностей, адсорбатов и интерфейсов, тем не менее, детальное понимание особенностей дефектной подсистемы и ее влияния на поверхностные и интерфейсные свойства остается актуальной задачей. Мотивация подобных исследований лежит не только в области фундаментального понимания атомной и электронной структуры и свойств поверхностей и интерфейсов, но также вызвана развитием современных технологий, направленных на создание материалов с заданными свойствами.

Цель работы состоит в теоретическом исследовании влияния особенностей атомной структуры поверхностей и поверхностных дефектов на электронные, магнитные и диффузионные свойства поверхностей и их интерфейсов с тонкими пленками для широкого спектра металлических, полупроводниковых и диэлектрических материалов. Данная проблема будет разносторонне рассмотрена на основе решения актуальных задач физики поверхности, которые могут быть сформулированы следующим образом:

1. Установить тенденции в энергиях образования дефектов на плотноупакованных и ступенчатых поверхностях металлов, изучить роль поверхностной диффузии в образовании поверхностных сплавов, а также установить влияние поверхностных точечных дефектов на электронные свойства поверхностей.
2. Изучить атомную и электронную структуру различных реконструкций поверхности GaAs(001) и определить роль структуры и состава поверхности на адсорбцию щелочных металлов и галогенов, выявить особенности электронной структуры, ответственные за селективное взаимодействие с адсорбатами.
3. Исследовать роль элементного состава на формирование магнитных свойств в сериях ферромагнитных и полуметаллических сплавов Гейслера и выявить электронные факторы, ответственные за их стабильность и химическую связь на границах раздела с полупроводниками. Объяснить изменения локальных магнитных свойств в зависимости от дефектности структуры, а также выявить влияние последних на электронные свойства границ раздела сплав-полупроводник. Предложить механизм повышения спиновой поляризации на границах раздела полуметаллических сплавов Гейслера с полупроводниками на основе рассчитанной электронной структуры и выявленных тенденций в изменении интерфейсных свойств при наличии дефектов и примесей на границах раздела.
4. Установить на основе первопринципных расчетов электронные и атомные факторы, ответственные за стабильность металлических пленок на подложках оксидов металлов 4 группы (ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3) и выявить влияние кислородных вакансий на химическую связь на границах раздела.

Методы исследования. Решение поставленных задач проводилось с использованием первопринципных методов расчета электронной структуры и полной энергии, основанных на теории функционала электронной плотности. Использовались псевдопотенциальный плоско-волновой метод и полно-потенциальный линейный метод присоединенных плоских волн. Кроме того, для отдельных задач, где требовалось рассмотрение больших расчетных ячеек, а именно, для расчета

равновесной структуры и полной энергии поверхностей с дефектами, применялся полуэмпирический метод погруженного атома. Для оценок электрон-фононного взаимодействия на металлических поверхностях применялся модельный метод расчета электронной структуры.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые в рамках оригинальной модификации метода погруженного атома проведен систематический расчет энергетических характеристик вакансий и адатомов для широкого ряда металлов и структурно разнообразных поверхностей. Достигнуто понимание основных закономерностей само- и гетеродиффузии на металлических поверхностях. В рамках модели, разработанной в настоящей работе, для расчета электрон-фононного взаимодействия впервые рассмотрено влияние точечных дефектов на температурную зависимость времени жизни поверхностных электронных состояний в металлах. Впервые рассмотрены в рамках единого расчетного метода структурные модификации поверхности GaAs(001)-(4×2), обогащенной галлием, и вскрыты микроскопические механизмы ее взаимодействия с цезием, в том числе при повышении его концентрации и коадсорбции кислорода. Впервые изучена адсорбция йода на двух окончаниях поверхности (001) арсенида галлия и установлено влияние структуры и состава поверхностных слоев на взаимодействие поверхности с атомом йода. На основе результатов расчетов электронной структуры показано, что на β2-GaAs(001), обогащенной галлием, при адсорбции йода происходит разрыв димерных связей, что ведет к реконструкции поверхности с повышением симметрии. Впервые изучена электронная структура низко-индексных поверхностей ферромагнитных сплавов Гейслера Ni_2MnGa, Ni_2FeGa и др. на подложке арсенида галлия с учетом ее релаксации и в зависимости от состава интерфейсных слоев. Выявлено влияние состава интерфейсных слоев на поверхностные магнитные свойства в полуметаллических сплавах Гейслера. Установлено влияние дефектов на электронные и магнитные свойства поверхностей и границ раздела сплав-полупроводник. Проведены систематические расчеты металл-керамических границ раздела и установлено влияние структуры интерфейсных слоев на стабильность металлических пленок. Впервые вскрыто влияние кислородных вакансий на адгезию металлических пленок на поверхностях оксида алюминия и оксида циркония.

Научная и практическая ценность работы определяется, прежде всего, тем, что в результате проведенных исследований достигнуто понимание микроскопической природы формирования фундаментальных свойств поверхностей и границ раздела широкого спектра материалов, в том числе в зависимости от дефектной структуры. Это позволяет прогнозировать свойства реальных поверхностей материалов в зависимости от их состава, структуры и дефектов, что имеет большое значение для практического применения. Полученные результаты существенно расширяют представления о физике образования и миграции собственных точечных дефектов на поверхностях металлов, что может быть использовано для анализа поверхностной диффузии и роста пленок. Результаты по влиянию точечных дефектов на температурную зависимость времени жизни поверхностных электронных состояний важны для понимания динамики поверхностных состояний и могут быть использованы для правильной интерпретации температурно-зависимых фотоэмиссионных данных. Результаты исследований взаимодействия адсорбатов щелочных металлов и галогенов с поверхностью полупроводника дают представления о селективности химической связи на поверхности, что может быть использованы в современных технологиях послойного травления поверхностей полупроводников III-V группы. Достигнуто понимание микроскопических механизмов взаимодействия адсорбатов с полупроводниковыми поверхностями, необходимое для понимания природы структурных превращений на поверхности GaAs(001) при адсорбции. Результаты исследований электронных свойств

объемных и низкоразмерных структур на основе полуметаллических сплавов Гейслера важны для практического использования данных материалов в спинтронике. Данные о поверхностной электронной структуре и магнитных свойствах ферромагнитных сплавов Гейслера, углубляют представления о природе мартенситных превращений на поверхности. Результаты расчетов металл-керамических интерфейсов позволяют продвинуться в понимании физики интерфейсных явлений и механизмов связи пленка-подложка, что перспективно для их практического применения и разработки новых материалов. Практическая ценность данной работы также заключается в накоплении опыта расчетов атомной и электронной структуры идеальных и дефектных низкоразмерных систем и их физических свойств.

Достоверность научных выводов и результатов достигается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением современных методов расчета, соответствием установленных закономерностей данным, полученным в других теоретических исследованиях, а также хорошим согласием полученных результатов с известными экспериментальными данными.

Личный вклад автора Результаты, вошедшие в диссертацию, получены автором лично, включая результаты совместных исследований. Автором сделан определяющий вклад при постановке решаемых задач, разработке путей и методов их решения, проведении непосредственных расчетов, совместном обсуждении и интерпретации полученных результатов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты систематических исследований энергетики образования собственных точечных дефектов на плотноупакованных и ступенчатых металлических поверхностях и в приповерхностных атомных слоях и установленные механизмы само- и гетеродиффузии в исследованных материалах (Al, Cu, Ni, Pd, Ag, Pt, Au).
2. Модель для описания температурно-зависимого электрон-фононного вклада, позволяющая выделить дефектный вклад во время жизни поверхностных электронных состояний и устраняющая расхождение расчетных и экспериментальных результатов определения температурной зависимости времени жизни поверхностных электронных состояний на поверхностях Al(001) и Au(111) за счет учета поверхностных точечных дефектов и реконструкции поверхности.
3. Результаты систематических исследований адсорбции цезия и йода на различных поверхностных реконструкциях GaAs(001)-(4×2) и -(2×4) и микроскопический механизм, определяющий химическую связь адсорбатов на полупроводниковой поверхности:

   - на поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2) адсорбция цезия наиболее предпочтительна в вакансионном ряду, в позициях, координированных атомами мышьяка, связь с которыми происходит за счет гибридизации состояний адсорбата с поверхностными состояниями чистой поверхности и зарядового перераспределения между краевыми атомами мышьяка и трехкратно координированными атомами галлия, тогда как адатомы йода взаимодействуют с поверхностными димерными и трехкратно координированными атомами галлия, связь с которыми носит ионный характер;

   - на мышьяковом окончании β2-GaAs(001)-(2×4) механизм связи цезия с поверхностью осуществляется за счет образования смешанных состояний цезия с поверхностными состояниями чистой поверхности, причем предпочтительными для адсорбции являются четырехкратно координированные мышьяком ямочные

позиции, тогда как йод предпочитает позиции, в которых он взаимодействует с подповерхностными атомами галлия;

- из двух изученных обогащенных галлием реконструкций GaAs(001), а именно ζ и β2, только на последней при больших концентрациях йода наблюдается пассивация поверхности, при которой происходит его связывание со всеми димерными атомами галлия и разрыв димерных связей, что ведет к реконструкции с повышением симметрии и обеспечивает в дальнейшем при нагреве превращение в обогащенную мышьяком поверхность.

4. Выявленные закономерности влияния структурных дефектов (вакансий, примесей замещения) и эффектов частичного разупорядочения на подрешетках на электронные и магнитные характеристики в сериях ферромагнитных сплавов Гейслера Ni_2MnZ (Z = Al, Ga, Sn, In, Sb), Co_2MnGa, Ni_2FeGa, Fe_2CoGa и их тонких пленках на полупроводниковых подложках.
5. Влияние эффектов релаксации и тетрагональных искажений, структурных дефектов, ориентации подложки, а также структуры контакта на границе раздела сплав Гейслера (NiMnSb и Co_2MnSi)-полупроводник на величину спиновой поляризации и механизм ее повышения в полных сплавах Гейслера с Mn на Y подрешетке.
6. Микроскопическая природа влияния кислородных вакансий на химическую связь и адгезию металлических пленок Al, Ag, Cu, Nb на границах раздела с Al_2O_3(0001), а также Ni, Fe и сплавов Ni-Fe с ZrO_2(001).

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 15th European Conference on Surface Science (ECOSS-15) 4-8 September 1995, Lille (France); IV Международная школа-семинар ‘’Эволюция дефектных структур в конденсированных средах’’ 2-7 сентября, 1998, Барнаул, Россия; Международный симпозиум “Order, Disorder and Properties of Oxides (Порядок, Беспорядок и Свойства Оксидов)” ODPO-2003, 8-11 September 2003, Sochi, Russia; VII Международная школа-семинар '’Эволюция дефектных структур в конденсированных средах’’, 25-29 июня 2003, Усть-Каменогорск, Казахстан; Second Conference of the Asian Consortium for Computational materials Science “ACCMS-2”, July 14-16, 2004, Novosibirsk, Russia; Workshop on Polarized Electron Sources and Polarimeters (SPIN-2004), Mainz, Germany, 7-9 October 2004; International conference on martensitic transformations ICOMAT’05, Shanghai, China, 14-17 June 2005; Международная школа-конференция молодых ученых “Физика и химия наноматериалов”, Россия, Томск, 13-16 декабря 2005; II Всероссийская конференция молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических систем” Россия, Томск, 4–6 мая 2006 г.; Девятая конференции “Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V”, 3-5 октября 2006 г. – Россия, Томск; VI Всероссийская школа-семинар с международным участием “Новые материалы. Создание, структура, свойства-2006”. 13-15 июня 2006, ТПУ, Томск; Международная научно-техническая школа-конференция “Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике”. 5-9 декабря 2006, Москва; II Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО-2007” и IV Российско-Белорусского международного семинара “НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ-2007”, 13-16 марта, 2007, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2007; Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2007 (ICCMSE 2007), Corfu, Greece, 25-30 September 2007; VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследований материалов РСНЭ-2007, Москва, Институт кристаллографии РАН, ноябрь 12-17, 2007; Международная школа-семинар “Многоуровневые подходы в физической мезомеханике. Фундаментальные основы и инженерные приложения”, 9-12 сентября

Томск, Россия, ИФПМ СО РАН, 2008; Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008”, 21-24 октября 2008 г., Екатеринбург; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow (Russia), June 25-30, 2008; International Symposium “Jim Krumhansl 2008”, 10-14 November 2008, Osaka (Japan).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 32 печатные работы, из них 27 статей в российских и зарубежных реферируемых журналах (19 в журналах по списку ВАК). Кроме того, часть результатов отражена в главах трех монографий.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения. Содержание изложено на 379 страницах, включая 119 рисунков, 46 таблиц и список из 559 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, выбор объектов и методов исследования. Сформулирована цель и задачи работы, перечислены полученные новые результаты, раскрыта их практическая ценность, представлены выносимые на защиту положения, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

В первой главе дается краткое описание расчетных методов, применяемых в данной работе. В первом разделе рассмотрен метод молекулярной динамики. Для решения задач, в которых необходимо учитывать большое количество атомов, понижение симметрии кристаллической структуры или нарушение периодичности решетки возможно применение полуэмпирических многочастичных потенциалов, которые учитывают многочастичный характер взаимодействий в твердом теле и отличаются простотой использования. В этой связи дано описание метода погруженного атома, который основан, с одной стороны, на теории функционала плотности, а с другой, использует подгоночные параметры при построении потенциалов межатомного взаимодействия. Данный полуэмпирический подход учитывает многочастичный характер взаимодействий в твердом теле и отличается простотой применения, что позволяет проводить исследования, которые остаются весьма трудоемкими в рамках первопринципных методов. Первопринципные методы расчета электронной структуры могут быть очень эффективными для корректного описания физико-химических тенденций на реальных поверхностях и границах раздела. Во втором разделе рассмотрены полно-потенциальная версия линейного метода присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ) и псевдопотенциальный (ПП) плоско-волновой подход. Дано описание основных алгоритмов, применяемых в современных зонных методах, которые позволяют проводить первопринципные вычисления электронной структуры и полной энергии. Показаны достоинства и ограничения применяемых подходов. Анализируются практические аспекты, связанные с их применением.

Во второй главе представлены результаты исследования энергий образования и миграций поверхностных точечных дефектов в серии ГЦК металлов. В первом разделе проведен критический обзор имеющихся экспериментальных и теоретических данных по энергетике формирования поверхностных точечных дефектов. Во втором разделе приведены результаты расчетов энергий образования вакансий на низко-индексных и вицинальных (ступенчатых) поверхностях (211), (221), (311) и (331) в Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au. Определены корреляции между энергией образования вакансии и плотностью упаковки металлической поверхности. Проанализировано изменение энергии образования вакансии в приповерхностных атомных слоях. Показано, что во втором атомном слое для плотноупакованных поверхностей и в третьем для поверхности (110) (рис.1) значения энергии образования вакансии превышают объемные характеристики, что связано с релаксацией поверхностных слоев, а именно с уменьшением первых межплоскостных расстояний. Проанализированы значения энергии образования в

зависимости от положения дефекта на ступенчатой поверхности. Получено, что значение энергии образования вакансии на краю ступени вицинальных поверхностей составляет около 20% от значения в объеме для всех материалов и всех типов поверхностей (рис.1). Характерные особенности в энергии образования вакансии в приповерхностных атомных слоях на террасах ступенчатых поверхностей соответствуют тенденциям, полученным на низко-индексных поверхностях, образующих террасы.

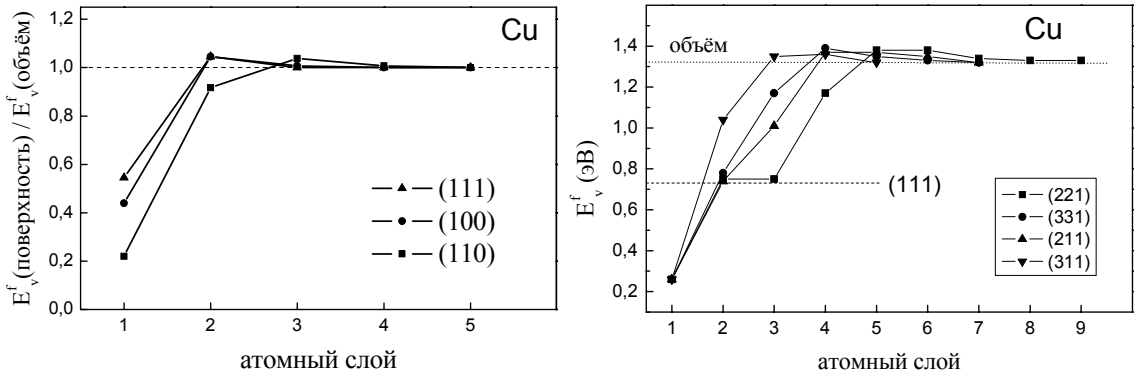


Рис. 1. Энергия образования вакансии на поверхностях меди.

В третьем разделе приведены результаты расчетов энергии связи поверхностных и приповерхностных дивакансий. Показано, что в целом дивакансии на плотноупакованных поверхностях имеют энергию связи, убывающую с увеличением плотности упаковки, однако на плотноупакованных поверхностях платины и золота обнаруживается обратная закономерность, что обусловлено большими значениями поверхностной релаксации в данных металлах. На уступах поверхностей с высокими индексами наблюдается равная вероятность образования моно- и дивакансий, а дивакансии, целиком лежащие на террасе, имеют энергию связи, близкую к соответствующей величине на плотноупакованной поверхности, образующей террасу.

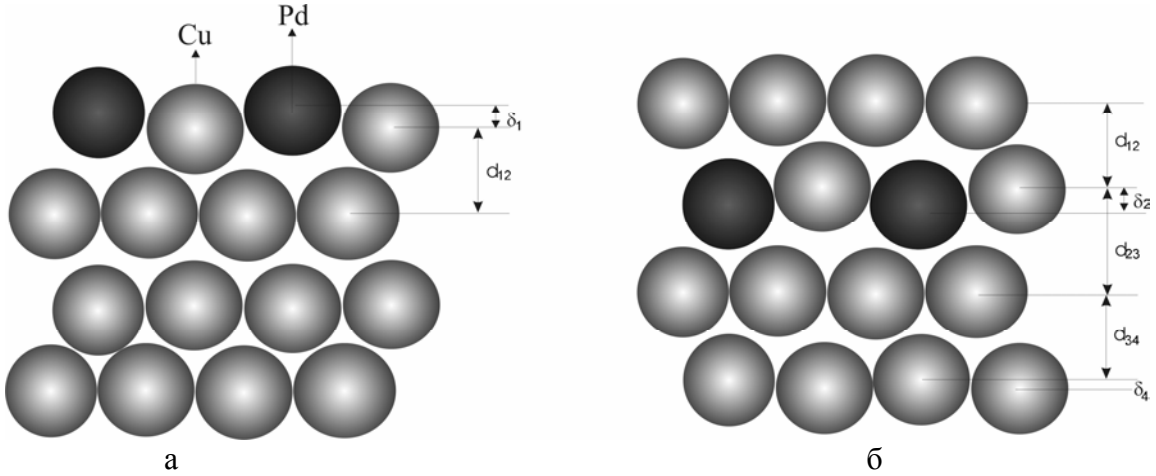


Рис. 2. Атомная структура поверхностного (а) и подповерхностного (б) сплава Cu(100)-c(2×2)-Pd.

В четвертом разделе рассмотрено образование адатомов на низкоиндексных металлических поверхностях и проведено сравнение энергий образования двух типов собственных точечных дефектов (вакансий и адатомов) на поверхностях, что позволило в дальнейшем оценить вклады данных дефектов в поверхностную самодиффузию. В разделе 5 обсуждается поверхностная самодиффузия. Показано, что диффузия,

осуществляемая через образование и прыжки адатомов, будет преобладать над вакансионным механизмом на поверхностях (111) и (110). На грани (100) получены примерно равные значения для активационных барьеров для вакансии и для адатома и, следовательно, можно ожидать паритетного участия обоих типов дефектов в самодиффузии на этой поверхности. В разделе 6 рассмотрено образование поверхностного и подповерхностного упорядоченных сплавов на основе изучения энергий активации диффузии в системе Pd/Cu(001) (рис.2). Анализ рассчитанных диффузионных характеристик подтверждает экспериментально установленную эволюцию поверхностного сплава: на начальном этапе осаждения происходит безактивационное внедрение палладия в медные вакансии на поверхности, при этом диффузия палладия по поверхности является предпочтительной, благодаря чему начинается образование поверхностного сплава. До завершения формирования сплошного c(2×2) сплава в поверхностном слое начинается проникновение палладия во второй слой и в итоге весь палладий диффундирует в подповерхностный слой. Таким образом, формируется двумерный подповерхностный сплав, покрытый монослоем меди. Как в процессе образования сплава Cu(100)-c(2×2)-Pd во втором слое, так и после его образования диффузия палладия из второго слоя в первый и третий имеет значительные активационные барьеры. В разделе 7 изучено влияние точечных дефектов на температурную зависимость времени жизни поверхностных электронных состояний. Показано, что проблема интерпретации температурно-зависимых данных фотоэмиссии только в терминах электрон-фононного взаимодействия, приводящей в некоторых случаях к значительному расхождению экспериментальных и расчетных результатов, может быть разрешена за счет температурно-зависимого электрон-дефектного вклада. Данный подход позволил объяснить расхождение расчетных и экспериментальных результатов для Al(001) и Au(111). Было показано, что вакансии на краю ступеней имеют энергии образования, близкие к полученным из подгонки теоретических значений к экспериментальным данным. На поверхности Au(111) согласия расчетных и экспериментальных данных удается достичь только при учете шевронной реконструкции данной поверхности (рис.3).

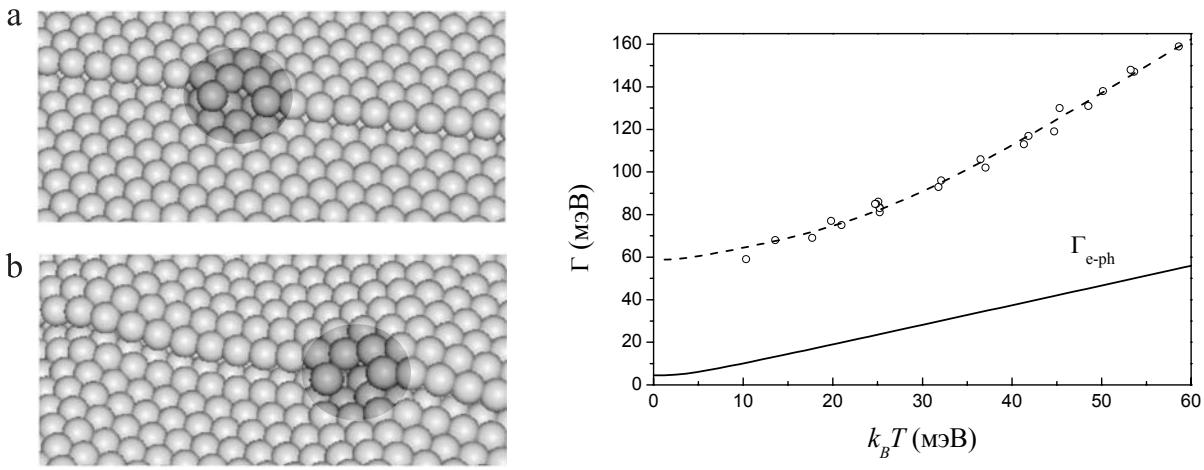
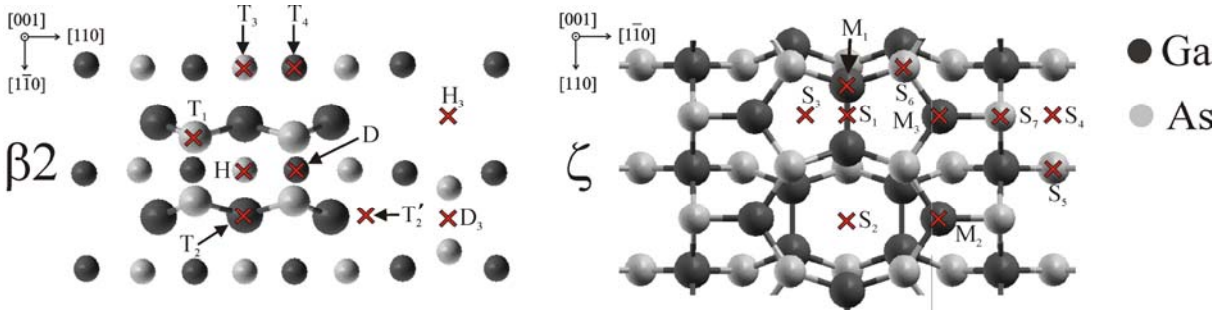


Рис. 3. Атомная структура идеальной (а) и реконструированной (б) поверхностей Au(111) со ступенью. В последнем случае изображение рельефа поверхности увеличено в 10 раз. Выделенные области показывают места образования вакансий. Температурная зависимость электрон-фононного вклада в ширину линии поверхностного состояния (сплошная кривая). Экспериментальные данные показаны точками. Подгоночная кривая, с учетом электрон-дефектного вклада, показана пунктирной линией.

В разделе 8 сформулированы основные результаты, полученные в данной главе. В целом проведенные расчеты позволили установить тенденции в изменениях энергии образования дефектов на разно-ориентированных плотноупакованных и ступенчатых металлических поверхностях, изучить роль поверхностной самодиффузии в образовании поверхностных сплавов, а также установить влияние точечных дефектов на электронные свойства поверхностей.

В третьей главе проведено первопринципное систематическое изучение атомной и электронной структуры поверхности арсенида галлия (001) и ее взаимодействия с адсорбатами цезия и галогенов (хлор, йод). Проведенный в разделе 1 литературный обзор теоретических исследований поверхностной атомной и электронной структуры арсенида галлия и влияния адсорбатов на ее характеристики показал, что, несмотря на интенсивные исследования поверхности GaAs(001) остаются открытыми вопросы относительно наиболее стабильных реконструкций поверхности и механизмов взаимодействия адсорбатов с поверхностью. В разделе 2 обсуждаются методики расчетов объемных и низко-размерных полупроводников и проведены тестовые расчеты с использованием упрощенных структурных моделей поверхности.



а б

Рис. 4. Атомная структура (вид сверху) поверхности β2-GaAs(001)-(2×4), оканчивающейся мышьяком (а), и ζ-GaAs(001)-(4×2), оканчивающейся галлием (б). Крестиками показаны рассмотренные положения для адсорбции цезия и галогенов.

Табл. 1. Энергии адсорбции (эВ) Cs в рассмотренных позициях на поверхности β2-GaAs(001)-(2×4), оканчивающейся мышьяком, β2-GaAs(001)-(4×2), оканчивающейся галлием и ζ-GaAs(001)-(4×2). В скобках даны значения из работы [1]

Положения цезия на β2 поверх.	As-β2-GaAs(001)-(2×4)	Ga-β2-GaAs(001)-(4×2)	Положения цезия на ζ поверх.	Ga-ζ-GaAs(001)-(4×2)
T_1	1.42	1.74	M_1	1.81
T_2	1.79	2.05	M_2	1.77
T_2'	1.56 [1.86]	2.12	M_3	1.81
T_3	2.21 [2.42]	2.23	S_1	1.91
T_4	1.87	2.39	S_2	2.13
D	1.57 [2.04]	1.88	S_3	1.64
H	1.94	2.11	S_4	2.33
			S_5	2.57
			S_6	1.52
			S_7	1.95

В разделе 3 приведены результаты расчетов атомной и электронной структуры основных реконструкций (α, β, β2 и ζ) поверхности GaAs(001)-(4×2), характеризующихся образованием димеров и вакансионных рядов в поверхностных слоях. Определены геометрические параметры и электронные характеристики рассмотренных фаз. Подтверждена стабильность ζ-(4×2) структуры среди четырех рассмотренных структур для поверхности, стабилизированной галлием. Оценка энергетики данной реконструкции показала, что данная фаза ниже по энергии на величину 2.47 мэВ/Å^2 по сравнению с β2-фазой. В разделе 4 исследована адсорбция цезия на двух окончаниях поверхности с β2-реконструкцией: GaAs(001)-(2×4) и -(4×2) и на ζ-GaAs(001)-(4×2). Анализируются вклады поверхностных атомов в полную и поверхностную плотность электронных состояний. Рассчитаны равновесные положения адсорбата на поверхности для ряда высокосимметричных позиций (рис. 4), а также энергии адсорбции цезия на обеих реконструкциях поверхности (001) (табл. 1).

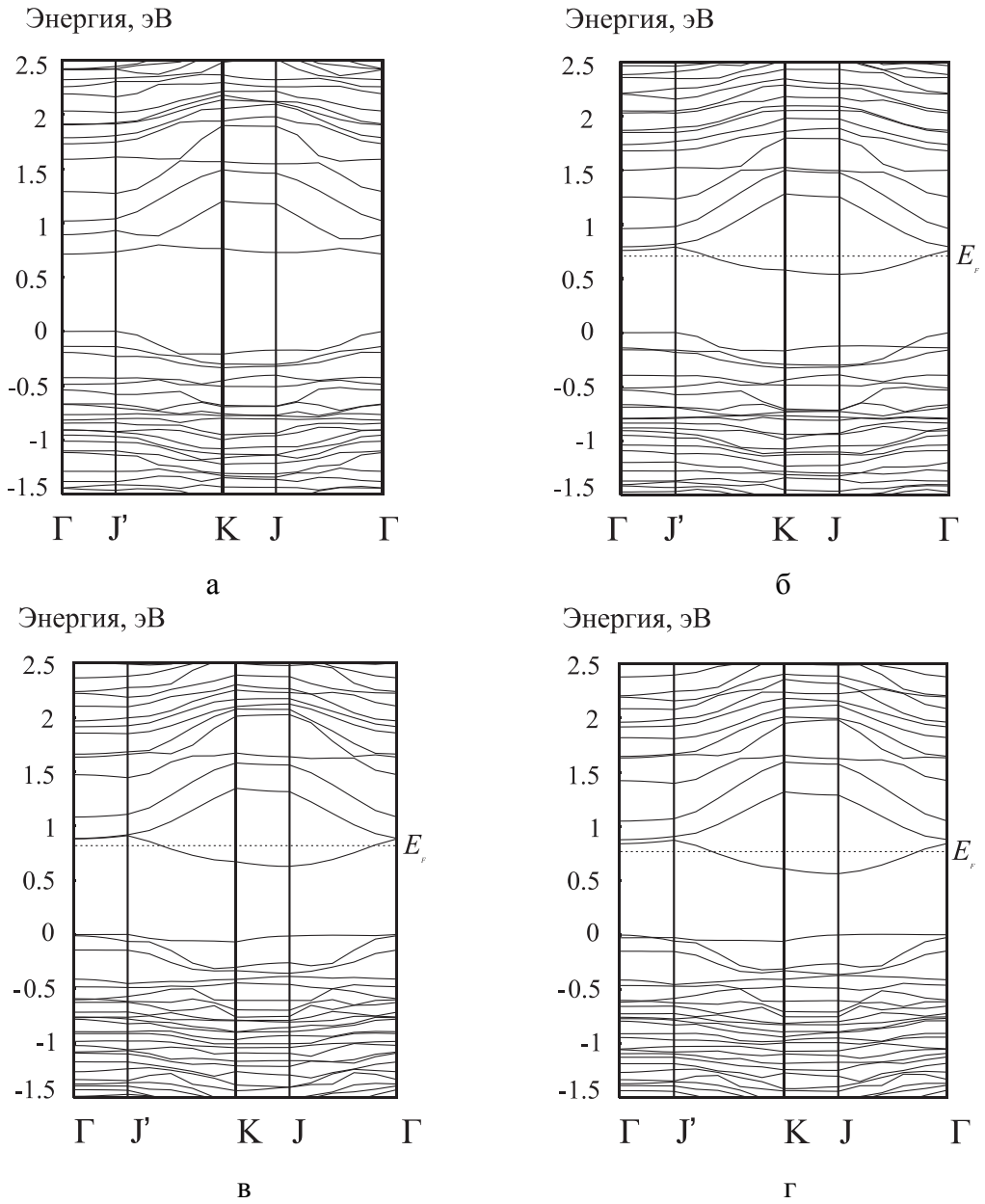


Рис. 5. Зонный спектр ζ-GaAs(001)-(4×2), оканчивающейся галлием (а) и с адсорбированным цезием в M_1, S_4, S_5 (б-г) позициях вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна.

Определены наиболее предпочтительные позиции для адсорбции цезия для галлиевого и мышьякового окончания β2-поверхности и поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2) и проведен анализ орбитального состава поверхностных состояний и их изменений вследствие адсорбции цезия. Проведен анализ изменения поверхностной зарядовой плотности при адсорбции цезия. Наиболее предпочтительными для адсорбции цезия найдены позиции T_4 для галлиевого и T_3 для мышьякового окончания поверхности. Показано, что на начальной стадии осаждения цезия на Ga-стабилизированной β2-поверхности имеется несколько позиций с практически одинаковыми энергиями связи (в пределах 0.1 эВ), при этом разброс в энергиях адсорбции выражен существенно меньше, чем на поверхности с мышьяковым окончанием. Механизм взаимодействия адсорбата на галлиевом окончании поверхности определяется образованием гибридизированных состояний цезия и мышьяка и делокализованными состояниями, характерными для чистой поверхности. Особенности зонного спектра поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2) и его изменения при адсорбции цезия показаны на рис. 5. Проведена оценка зарядового переноса от адсорбата к подложке. Из рис. 6 видно, что для всех исследованных позиций не наблюдается выраженного зарядового переноса, как в случае $T_2^{'}$ позиции на β2-GaAs(001)-(2×4) поверхности с мышьяковым окончанием. Механизм связи цезия на поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2) с галлиевым окончанием остается практически таким же, как и на β2 реконструкции данной поверхности. Соответственно, наиболее предпочтительными позициями будут те, в которых цезий имеет повышенную координацию атомами мышьяка.

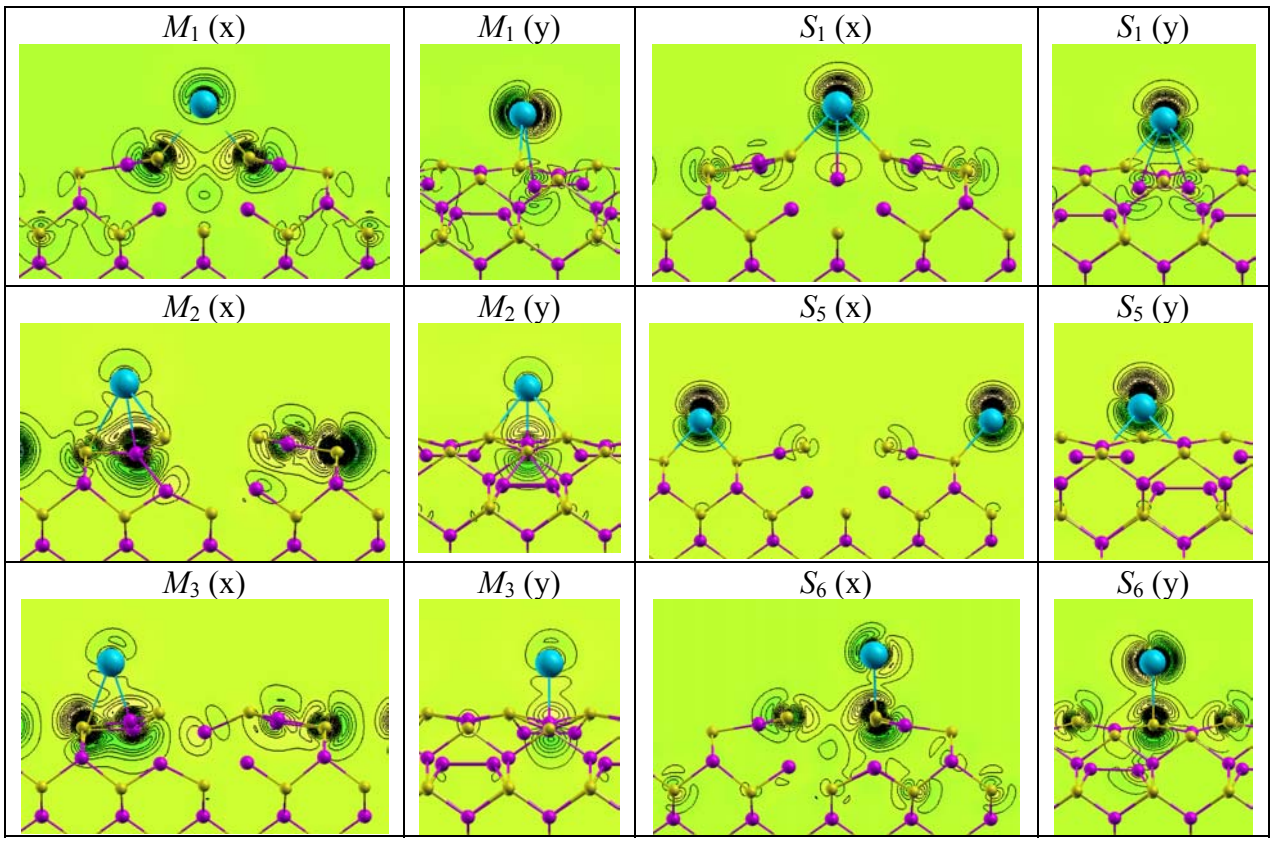


Рис. 6. Распределение разности зарядовых плотностей для цезия в M_1 –M_3, S_1, S_5, S_6 позициях на поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2). X соответствует сечению в плоскости (110), Y – в плоскости $(1\bar{1}0)$.

Проведено изучение характеристик адсорбции цезия на ζ-GaAs(001)-(4×2) при увеличении его концентрации. Анализ возможных геометрий адсорбата при степени адсорбции $\Theta = 0.25$ ML позволил определить наиболее предпочтительную S_2-S_5 геометрию. В случае геометрии S_4-S_1 имеется больший по сравнению с другими рассмотренными геометриями адсорбции перенос заряда с обоих атомов цезия к подложке. В этом случае перенос заряда с атома цезия в димерной мостиковой позиции к подложке при радиусе сферы, равной 3.0 Å, достигает 0.9 электрона, что свидетельствует об усилении ионной составляющей в механизме связи адсорбата с подложкой. Наряду с факторами, отмеченными при анализе механизма химической связи в случае одноатомной адсорбции, с увеличением концентрации адсорбата возрастает роль латерального взаимодействия между адатомами. Рассмотрена электронная структура активирующего (Cs,O) слоя с различными конфигурациями Cs-O диполей. Проведенные расчеты показали, что модель формирования диполей, ориентированных перпендикулярно поверхности, при тонких покрытиях приводит к более существенному изменению работы выхода (~0.3 эВ) по сравнению с моделью, когда адсорбаты находятся в одной плоскости. В данном разделе также изучена адсорбция галогенов (хлора и йода) на Ga-стабилизированной поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2) для высокосимметричных позиций на поверхности. Определены параметры атомной структуры, координаты поверхностных атомов, релаксация межслоевых расстояний, планарные смещения атомов, длины связей в димерах и между атомами поверхностных слоев для чистой поверхности, а также их изменения при адсорбции. Рассчитанные энергии адсорбции хлора и йода приведены в табл. 2.

Табл. 2. Энергии адсорбции (эВ) хлора и йода на поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2).

Положение Cl, I	M_1	M_2	M_3	S_1	S_2	S_3	S_4
E_{ads} (Cl)	2.86	2.83	2.56	2.64	2.06	1.70	1.80
данные [2]	2.87	2.74	2.48	2.41	2.01	2.02	1.89
E_{ads} (I)	1.86	1.76	1.53	1.73	0.92	1.0	1.0

Механизмы связи цезия и галогенов принципиально отличаются на поверхности GaAs(001): в отличие от цезия, галогены предпочитают образовывать связи с галлием в вершинных позициях. Максимальные энергии получены при адсорбции галогенов над атомами галлия поверхностного димера. Изучено влияние увеличения концентрации адсорбированного йода на Ga-стабилизированной поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2).
Проведенные исследования не выявили предпосылок для разрыва связей в поверхностном димере. Проведенное изучение адсорбции йода на β2-GaAs(001)-(4×2) поверхности показало, что на начальной стадии адсорбции на β2 поверхности будут заполняться вакансионные ряды, где йод связывается с димерными атомами галлия третьего слоя. При адсорбции в позиции T_4 (рис. 4) также получена большая энергия связи йода с подложкой. В данной позиции адатом йода распологается между двумя поверхностными димерами и стремится связаться с двумя атомами галлия, что приводит к увеличению длины связи в димере, а при увеличении концентрации йода до двух адатомов на ячейку и адсорбции в мостиковой D и T_4 позициях наблюдается полный разрыв димеров (рис. 7). Поскольку при больших концентрациях галогена наблюдается пассивация поверхности, при которой происходит его связывание со всеми димерными атомами галлия, а также ослабление так называемых “задних связей” с мышьяком, то последующий нагрев поверхности может обеспечить дальнейший разрыв связей галлий-мышьяк и дальнейшую термическую десорцию GaI, наблюдаемую экспериментально.

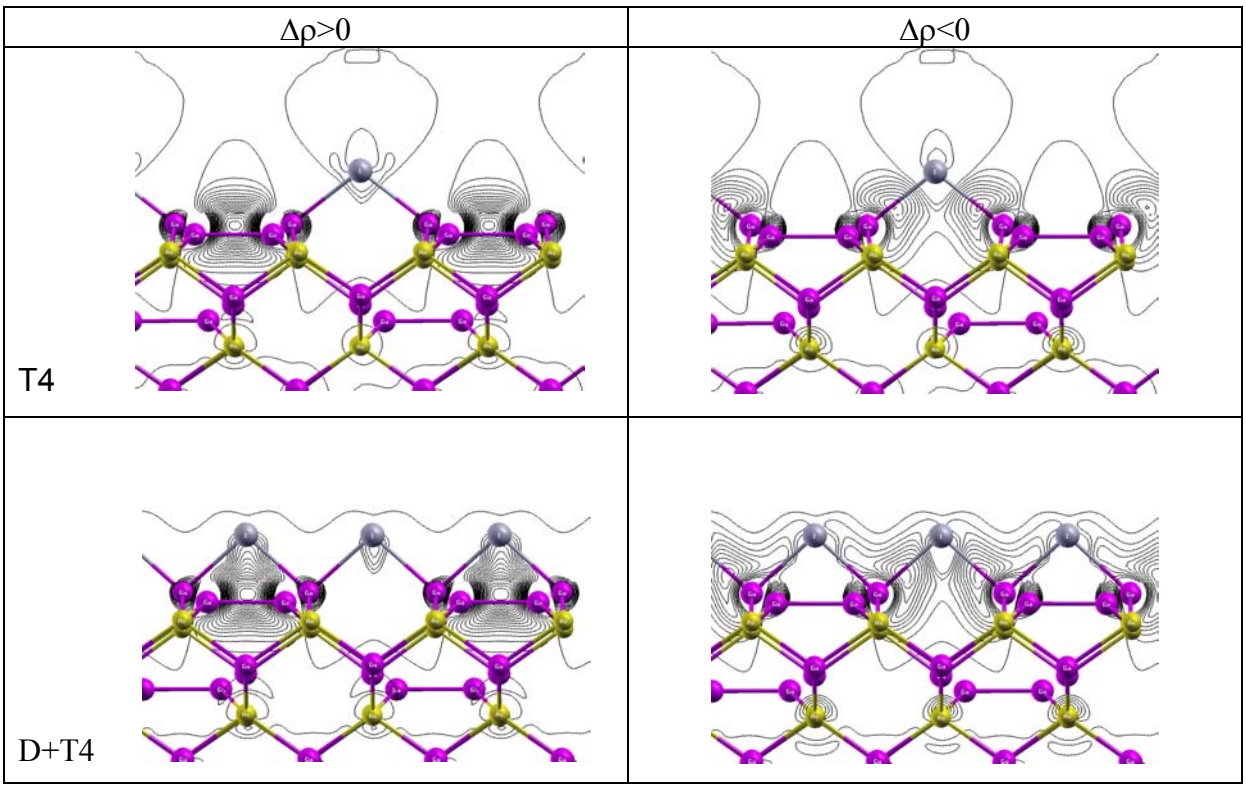


Рис. 7. Распределения разности зарядовой плотности для ряда положений йода на поверхности β2-GaAs(001)-(4×2). X соответствует сечению в плоскости (110), Y – в плоскости $(1\bar{1}0)$, Δρ>0 – соответствует областям, из которых уходит заряд, а Δρ<0 – областям аккумуляции отрицательного заряда.

В разделе 5 сформулированы основные результаты, полученные в данной главе. В целом проведенные расчеты позволили изучить атомную и электронную структуру различных реконструкций поверхности GaAs(001), установить влияние структуры и состава поверхности на адсорбцию цезия и галогенов, а также выявить механизмы селективного взаимодействия рассмотренных адсорбатов с полупроводниковой подложкой.

В четвертой главе представлены результаты систематического изучения электронных и магнитных свойств широкого спектра ферромагнитных и полуметаллических сплавов Гейслера состава X_2YZ и XYZ, где X, Y – переходные металлы, а Z – элементы III-V группы. В первом разделе обсуждаются структурные особенности сплавов Гейслера и проведен критический обзор имеющихся теоретических исследований данных сплавов. Во втором разделе анализируются структурные и магнитные свойства ферромагнитных и полуметаллических сплавов Гейслера, полученные в рамках двух методик расчета ПП ЛППВ и ПП методами. Показано, что оба подхода позволили хорошо воспроизвести параметры решеток рассмотренных сплавов (максимальное отклонение от экспериментального значения не превышает ~1%). Анализ рассчитанных электронных характеристик (зонного спектра, полных, локальных и парциальных спиновых плотностей электронных состояний, распределений зарядовых плотностей, полных энергий и других) позволил установить электронные факторы, ответственные за стабильность структур, химическую связь и ее изменения в сериях сплавов в зависимости от элементного состава. Оценены полные и локальные спиновые моменты, а также спин-орбитальные поправки. Проанализировано изменение магнитных свойства в сериях сплавов в зависимости от магнитных и немагнитных элементов и их валентности. Используемое обобщенное градиентное приближение для обменно-

корреляционного функционала в рамках псевдопотенциального подхода завышает полный магнитный момент для ряда сплавов кобальта и железа. Такая же тенденция наблюдается и для полуметаллических сплавов Гейслера. Проведенные расчеты электронной структуры более 60 сплавов позволили выявить механизмы, ответственные за формирование магнитных свойств изученных сплавов. В целом магнитные моменты сплавов подчиняются правилу *Z*-24 (полные сплавы Гейслера) или *Z*-18 (полуметаллические сплавы Гейслера), где *Z* – полное число валентных электронов. Установлено, что магнитный момент на X-подрешетке зависит от s-p элемента на Z-подрешетке вследствие изменения параметра решетки, связанного с размером атома Z в ряду изоэлектронных элементов. В то же время на величину полного момента большее влияние оказывает изменение валентности Z элемента, чем размерный фактор. В сплавах с немагнитными элементами на X подрешетке или с Ni, Pd, полный магнитный момент определяется в основном переходным элементом на Y-подрешетке, хотя его значение может увеличиваться за счет элемента X (Co, Ni, Pd), вследствие размерного эффекта, обусловленного элементом Z. Локальные моменты на Y-подрешетке могут понижаться из-за сильной гибридизации с атомом переходного металла на X-подрешетке. Кроме того, X-Y взаимодействие является очень существенным для сплавов со значительным магнитным моментом на X-подрешетке (Fe_2CoGa, Mn_2VGa). В целом формирование магнитных свойств в сплавах Гейслера обусловлено несколькими механизмами, в том числе сверхобменом через s-p электроны элемента Z, взаимодействием s-электронов проводимости с локализованными d-электронами на подрешетке Y (Mn), а также X-Y гибридизацией. В данном разделе изучено также влияние структурных дефектов (вакансий, примесей замещения, комплексов точечных дефектов) на электронную структуру и магнитные свойства сплавов Гейслера (рис. 8). Показано, что структурные дефекты существенно влияют на локальные магнитные характеристики атомов вблизи дефектов и на магнитное поведение полуметаллических сплавов. Так в сплавах Co_2MnZ (Z = Si, Ge) примесь замещения Co на подрешетке Mn приводит к значительным изменениям плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми, что разрушает полуметаллическое состояние в сплавах в отличие от примеси замещения Mn на подрешетке Co или эффектов разупорядочения на подрешетках Co-Mn, Mn-Z.

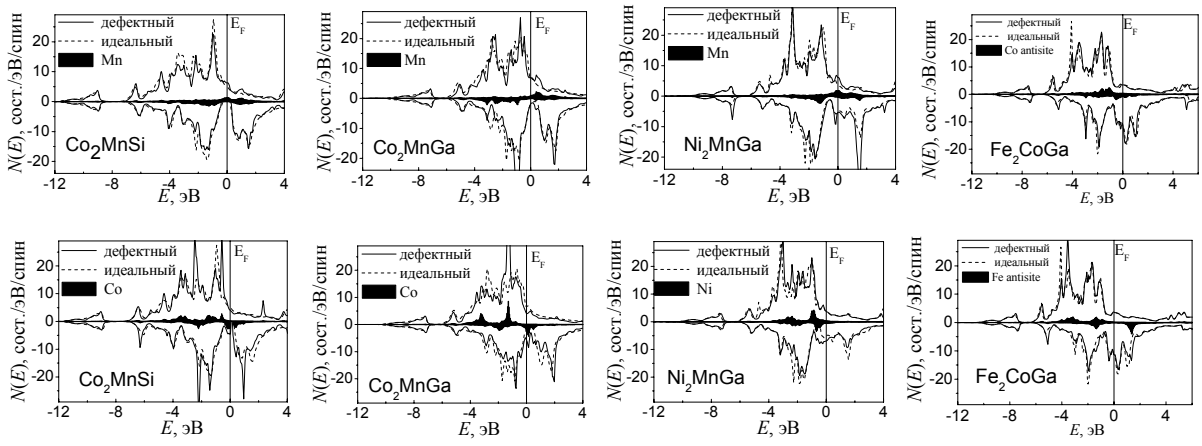


Рис. 8. Полные спиновые ПЭС для сплавов Co_2MnSi , Co_2MnGa, Ni_2MnGa, Fe_2CoGa с примесью замещения Mn(Co) на месте Co(Fe) (верхний ряд) и Co (Ni, Fe) на месте Mn(Co) (нижний ряд). Локальные ПЭС атомов замещения показаны заливкой черным цветом.

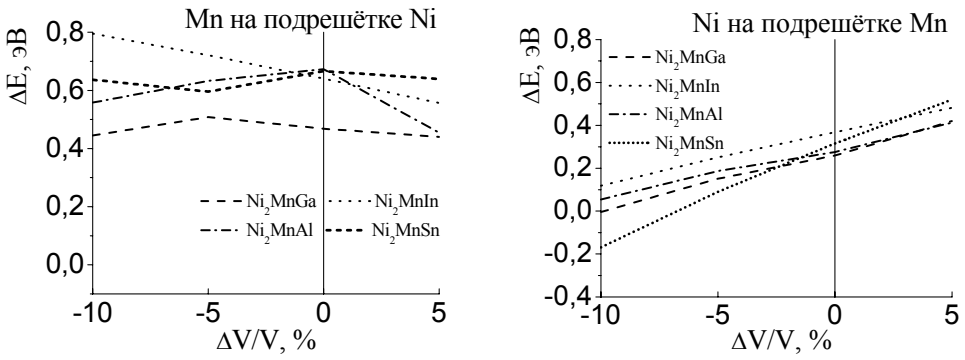


Рис. 9. Зависимость энергии образования дефектов от деформации: примеси замещения Mn на подрешетке Ni (слева); примеси замещения Ni на подрешетке Mn (справа).

Проведена оценка энергии образования точечных дефектов в сплавах Ni_2MnZ, Co_2MnZ, Ni_2FeGa, Fe_2CoGa и других и выявлена ее зависимость от давления и тетрагональных искажений в серии сплавов Ni_2MnZ, где Z = Al, Ga, In, Sn, Sb. Установлена предпочтительность образования примеси замещения Ni на подрешетке Mn в сплавах Ni_2MnZ (0.30-0.35 эВ), тогда как для сплавов Co_2MnZ более предпочтительным является образование примеси замещения Mn на подрешетке Co (0.22-0.25 эВ). Эффекты разупорядочения более выгодны в сплавах Ni_2FeGa и Fe_2CoGa, причем более предпочтительным оказывается обмен между атомами переходных металлов по сравнению с обменом Fe-Ga или Co-Ga. Установлено, что в ферромагнитных сплавах Гейслера дефекты обуславливают значительные изменения электронных состояний вблизи уровня Ферми, что отражается на структурных и магнитных превращениях в данных системах.

Табл. 3. Спиновые магнитные моменты на поверхностных атомах для различных окончаний поверхности $Co_2MnSi(Ga)$ и Ni_2MnGa. Приведены результаты ПП расчета. В квадратных скобках представлены данные для объемных материалов.

Сплав	μ^{Mn}	$\mu^{Ni(Co)}$	$\mu^{Ga(Si)}$
MnGa/Ni_2MnGa (001)	3.86 [3.37]	0.39 [0.35]	-0.14 [-0.08]
Ni/Ni_2MnGa (001)	3.33	0.32	-0.08
MnMn/Ni_2MnGa (001)	3.91	0.52	3.97
GaGa/Ni_2MnGa (001)	0.03	0.17	-0.08
-Ga/Ni_2MnGa (001)	-	0.27	0.03
MnGa/Co_2MnGa(001)	3.69 [2.75]	0.82 [0.71]	-0.12 [-0.08]
Co/Co_2MnGa(001)	2.77	1.41	-0.13
MnMn/Co_2MnGa(001)	3.60	1.03	3.76
-Ga/Co_2MnGa(001)	-	0.27	-0.07
GaGa/Co_2MnGa(001)	0.02	0.61	-0.01
MnSi/Co_2MnSi(001)	3.81 [2.98]	0.87 [1.02]	-0.17 [-0.03]
MnSi/Co_2MnSi(001)*	3.65	0.89	-0.10
Ref. [4], ПП ЛППВ	3.59	0.98	-0.09
Co/Co_2MnSi(001)	2.67	1.32	-0.13
MnMn/Co_2MnSi(001)	3.74	1.04	3.84
Ref. [3]	3.63	1.17	3.65
-Si/Co_2MnSi(001)	-	0.52	-0.08
Ref. [3]	-	0.52	-0.06
SiSi/Co_2MnSi(001)	0.07	0.85	0.11
Ref. [3]	0.05	0.91	-0.02

В третьем разделе рассматривается поверхностная электронная структура ряда сплавов Гейслера (Ni_2MnGa, Ni_2FeGa, Fe_2CoGa, Co_2MnGa, Co_2MnSi и других), в том числе с учетом релаксационных эффектов, а также на полупроводниковых подложках. Показано, что повышение магнитных свойств на поверхности $Ni_2MnGa/GaAs(001)$ с окончанием MnGa или Ni является результатом локализации состояний марганца вследствие уменьшения гибридизации между орбиталями элемента на подрешетке X и Mn, что также обусловлено перераспределением зарядовой плотности в поверхностных слоях в результате изменения координационного числа ближайших соседей на поверхности, а также увеличением вкладов никеля в полный момент вследствие тетрагональных искажений, индуцированных полупроводниковой подложкой GaAs. Исследовано влияние различных промежуточных слоев на металл-полупроводниковом интерфейсе, а также состава поверхностных слоев на магнитные свойства пленок. Изменения магнитных моментов в зависимости от окончания поверхности представлены в табл. 3.

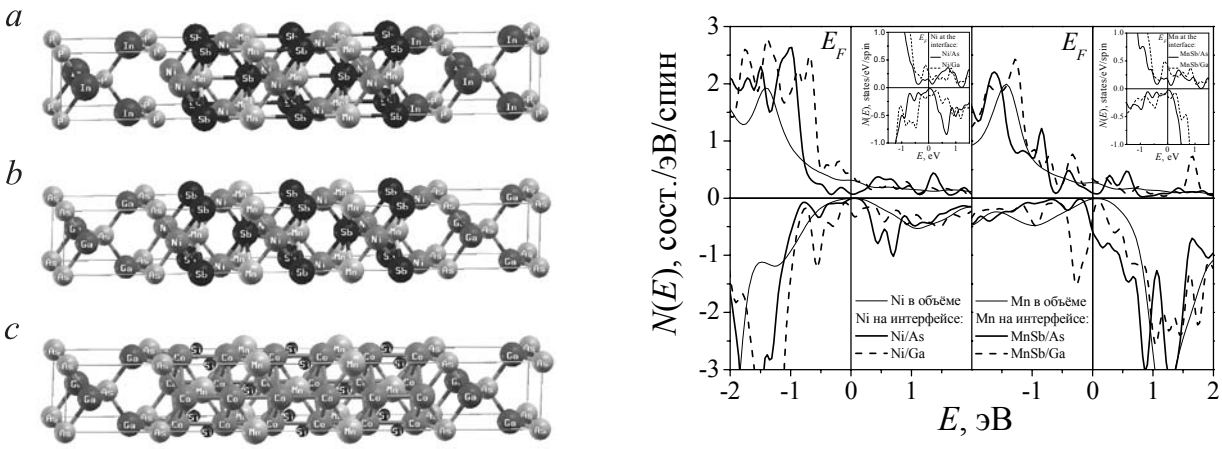


Рис. 10. Атомные структуры границ раздела Ni/P и MnSb/In в модели несимметричных (*a*) и Ni/As симметричных (*b*) контактов для сплава NiMnSb и границы раздела Co/As в $Co_2MnSi/GaAs(001)$ (*c*) (слева); спиновые ПЭС на интерфейсных атомах Ni и Mn в системе NiMnSb/GaAs(001). На вставках показаны соответствующие ПЭС с учетом тетрагональных искажений решетки сплава (справа).

Изменение магнитного момента на поверхности более выражено для Mn в сплавах на основе кобальта (табл.3), чем в Ni_2MnGa. Магнитные моменты на поверхностных атомах Co равны ~1.30–1.40 μ_B в $Co_2MnSi(Ga)(001)$, если Co является промежуточным слоем на границе раздела с полупроводником. Значения магнитного момента на атомах кобальта изменяются в пределах 0.05-0.1 μ_B В в зависимости от типа промежуточных слоев (Co/Ga, MnAs/Ga, MnGa/As и др.). Полученное значение магнитного момента на кобальте хорошо согласуются с экспериментальными данными. Изучено влияние структурных дефектов на магнитное поведение сплавов $Co_2MnSi(Ga)$ и Ni_2MnGa. Были рассмотрены окончания поверхности (001), которые могут быть получены в условиях низких или высоких концентраций Z элемента при росте пленок (MnMn, ZZ) а также -Z, с вакансией марганца в поверхностном слое. Показано, что в полуметалических сплавах кобальта поверхностные состояния обусловлены в основном d_{3z2-r2} орбиталями. Появление дополнительного марганца в поверхностном слое приводит к гибридизации d_{xz} и d_{yz} орбиталей с упомянутыми выше орбиталями кобальта, при этом поверхностное заполненное состояние трансформируется в объемное, поэтому в условиях роста пленок, обедненных кремнием, возможно сохранение полуметаллического поведения на поверхности. В целом проведенное систематическое изучение электронной

структуры низко-размерных сплавов Гейслера позволило понять микроскопическую природу изменений магнитных свойств на поверхности, а также влияние поверхностных дефектов на данные характеристики. В разделе 4 проведено детальное изучение электронной структуры и магнитных свойств границы раздела (001) между сплавами Гейслера (NiMnSb и Co_2MnSi) и полупроводниками (InP и GaAs) с учетом дефектности границы и тетрагональных искажений. Были рассмотрены две модели контактов (модель одиночного симметричного контакта и двойного контакта, которые показаны на рис.10. Проведена оценка спиновой поляризации, которая рассчитывалась по формуле $P = (N^{\uparrow}(E_F)-N^{\downarrow}(E_F))/(N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F))$, где $N^{\uparrow}(E_F)$ и $N^{\downarrow}(E_F)$ плотность электронных состояний на уровне Ферми для направления спина вверх и вниз, соответственно. Показано, что как и на обоих окончаниях (MnSb и Ni) поверхности NiMnSb(001), так и на границе раздела с полупроводниками происходит потеря полуметаллического поведения для всех рассмотренных типов контактов. Локальные ПЭС Ni и Mn (рис. 10) показывают, что для контактов MnSb/As(Ga) и MnSb/P(In) обнаруживается значительная плотность состояний на уровне Ферми для спина вниз вследствие сильной гибридизации *d* орбиталей Mn с *s,p*-орбиталями контактных атомов полупроводников, тогда как ПЭС для Ni/As(P) и Ni/Ga(In) имеет более объемоподобный вид. Расчеты показали, что в случае контактов Ni/P(As) спиновая поляризация составляет ~77% (67%), тогда как для границ раздела Ni/In(Ga) наблюдается пиннинг уровня Ферми и спиновая поляризация равна ~33%. Релаксация атомных позиций вблизи границы раздела существенно влияет на величину спиновой поляризации вследствие увеличения гибридизации состояний на границах раздела, приводя к существенному ее уменьшению (~10 % для Ni/P). Показано, что для контактов Ni/P(As) спиновая поляризации не зависит от положения контактного атома P(As) на позиции Mn или Sb. В случае GaAs деформация, которая задается полупроводниковой подложкой, способствует дополнительному понижению поляризации на границе раздела.

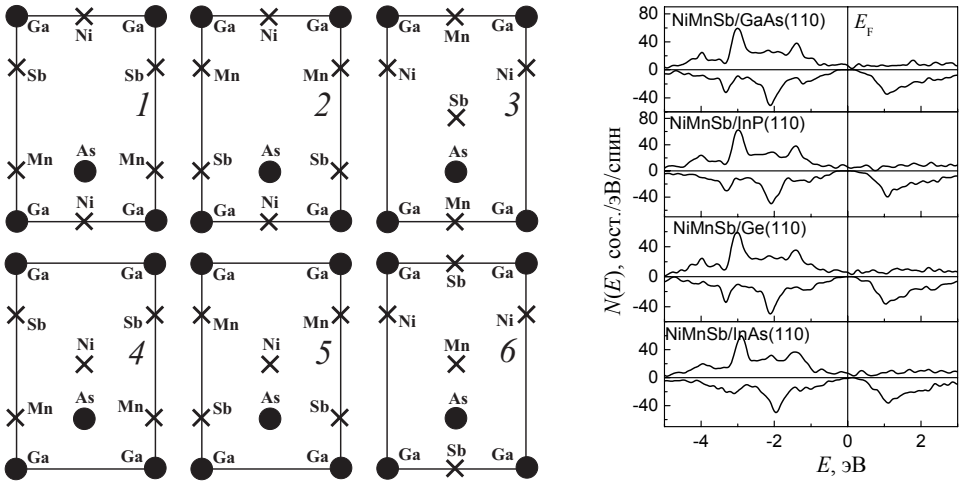


Рис. 11. Атомные конфигурации контактных атомов (вид сверху) для двух интерфейсных слоев NiMnSb/GaAs(110): Атомы слоя полупроводника показаны кружками, атомы слоя сплава – крестиками (слева); ПЭС для варианта 3 на границе раздела (110) NiMnSb с GaAs, InP, Ge и InAs (справа).

Проведенные исследования электронной структуры границы раздела NiMnSb/GaAs(110) выявили сильную зависимость спиновой поляризации от атомной конфигурации на контакте сплав-полупроводник. Показано, что на границе раздела (110) возможно сохранение полуметаллического поведения в отличие от интерфейса на

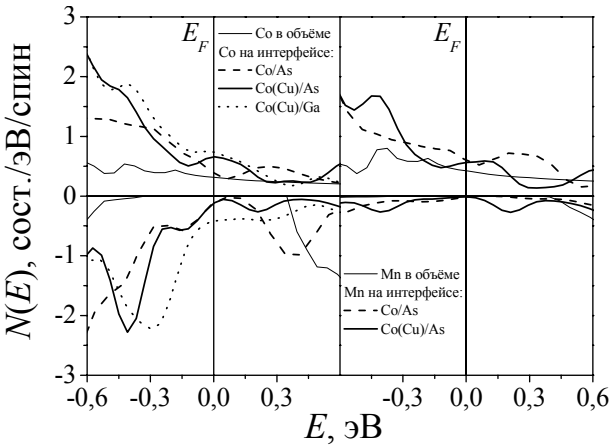


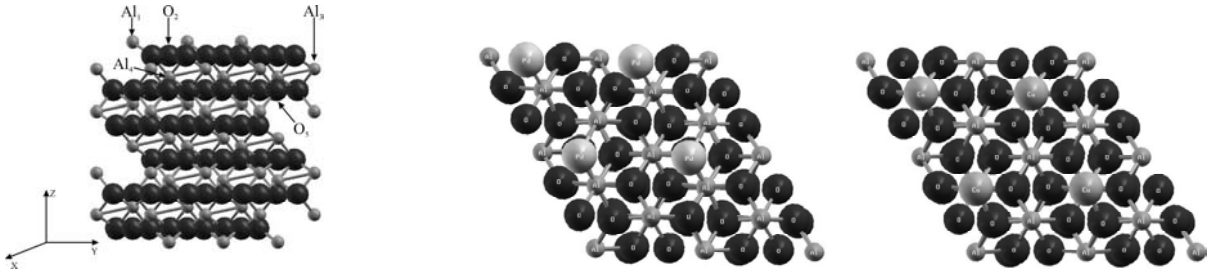
Рис. 12. Локальные ПЭС Co и Mn для контакта Co(Cu)/As.

основе GaAs(001). Обнаружена конфигурация со 100% спиновой поляризацией (вариант 3, рис. 11), где контактные атомы Sb и Ni занимают позиции мышьяка и галлия, которая является энергетически выгодной и механически стабильной. Более того, на данной границе раздела NiMnSb с другими полупроводниками (InP, Ge, InAs) найденная интерфейсная конфигурация также демонстрирует высокую степень спиновой поляризации.

Предложен механизм повышения спиновой поляризации на границе раздела Co_2MnZ/GaAs(001). Расчеты Co_2MnSi/GaAs показали, что наибольшая поляризация (~42%) достигается на контакте Co/As, для которого атомы второго от границы раздела слоя уже обнаруживают объемоподобное поведение, а возмущения, обусловленные гибридизацией с *s,p*-элементами, не распространяются вглубь пленки. В отличие от поверхности Co_2MnSi(001), где в случае MnMn окончания восстанавливается 100% спиновая поляризация, контакт с марганцевым слоем на границе раздела не обнаруживает полного восстановления щели. Проведенные расчеты со структурными дефектами на границе раздела показали, что из рассмотренных типов контактов только SiSi/As и Mn-/As имеют небольшую положительную поляризацию (25 и 28%, соответственно). Внедрение немагнитных примесей, например, меди на подрешетку кобальта в случае контактов Co/As(Ga), приводит к значительному повышению спиновой поляризации (~81%) за счет существенного увеличения вкладов контактных атомов Co в $N^{\uparrow}(E_F)$. В этом случае, хотя и имеются состояния на уровне Ферми (рис.12), но плотность состояний $N^{\downarrow}(E_F)$ существенно меньше, чем $N^{\uparrow}(E_F)$, что и обеспечивает высокую степень поляризации. В целом проведенные расчеты могут стимулировать экспериментальные исследования, направленные на получение границ раздела сплав Гейслера-полупроводник с высокой степенью спиновой поляризации путем контроля состава и дефектности слоев сплава вблизи границы раздела. В пятом разделе сформулированы основные результаты, полученные в данной главе.

<u>В пятой главе</u> представлены результаты систематического исследования электронной структуры ряда перспективных оксидных материалов и проанализировано ее изменение в объеме, на поверхности и границах раздела в зависимости от структуры, наличия дефектов, а также контактирующих металлов. В первом разделе представлен краткий обзор теоретических исследований оксидов металлов четвертой группы и оксидов алюминия. Во втором разделе описана методика расчета. В третьем разделе представлены результаты расчетов электронной структуры объемного оксида алюминия со структурой корунда и низко-размерных структур на его основе. Проведен тест псевдопотенциалов и приближений для обменно-корреляционного функционала, а также сопоставление с расчетами, выполненными ПП ЛППВ методом. Детально обсуждается электронная структура двух возможных окончаний поверхности α-Al_2O_3(0001), анализируется влияние релаксации поверхностных слоев на структуру и положение поверхностных состояний. Определены тенденции в изменении электронных характеристик в поверхностных слоях, связанные с металлом и металлоидом, а также дефицитом поверхности по кислороду. Поскольку понимание микроскопической природы связи одиночных адатомов с поверхностью имеет

определяющее значение для описания начальной стадии формирования границы раздела металл-оксид и для определения электронных факторов, ответственных за связь адатом-подложка, была рассмотрена адсорбция Pd и Cu на металлическом окончании поверхности для пяти высокосимметричных позиций, приведенных на рис.13. Рассчитанные значения энергии адсорбции приведены в табл. 4. Наиболее предпочтительными позициями для адсорбции были найдены Al_4 для Cu и O_2 для Pd. При адсорбции меди и палладия наблюдается уменьшению относительной релаксации первого межслоевого расстояния до -63.7% в положении над алюминием первого слоя (Al_1) и до -25.5% в положении над алюминием четвертого слоя (Al_4). Изменение позиции адсорбции при заполнении *d*-оболочки адсорбата является отражением изменения механизма связи металл-оксид и обусловлено уменьшением ковалентной составляющей химической связи и увеличением электростатического вклада, в свою очередь связанного с изменением поляризации адсорбата. Энергия адсорбции для палладия в ямочной O_5 позиции лишь на 0.1 эВ ниже, чем в O_2. В случае меди энергия сорбции для обеих кислородных позиций получена практически одинаковая, что предполагает определенную степень мобильности адсорбатов при низких степенях покрытия. Исследованы электронные факторы, влияющие на химическую связь оксидных подложек с металлическими адсорбатами и обуславливающие механизмы роста металлических пленок на оксидных поверхностях.

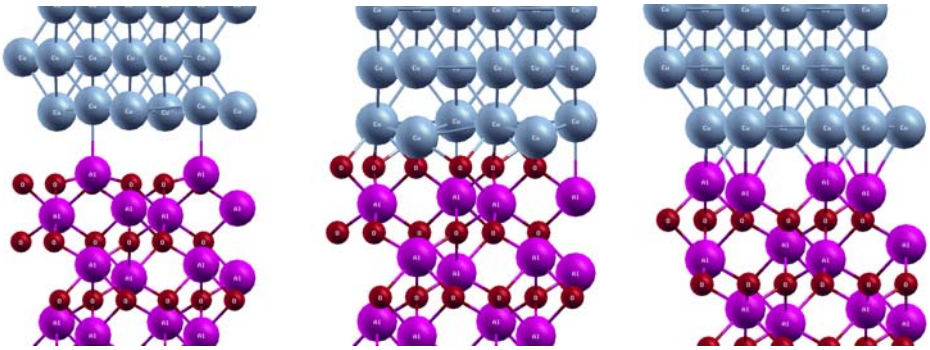


а б в

Рис. 13. Атомная структура поверхности α-Al_2O_3(0001) с адсорбатами: а) рассмотренные положения адсорбатов на поверхности (вид сбоку); б) адсорбат в вершинной позиции O_2 (вид сверху); в) адсорбат в ямочной Al_4 позиции (вид сверху).

Табл. 4. Энергия адсорбции E_{ads} (эВ) и расстояния адатом-поверхность *d* (Å). В круглых и квадратных скобках приведены результаты работ [4] и [5] соответственно

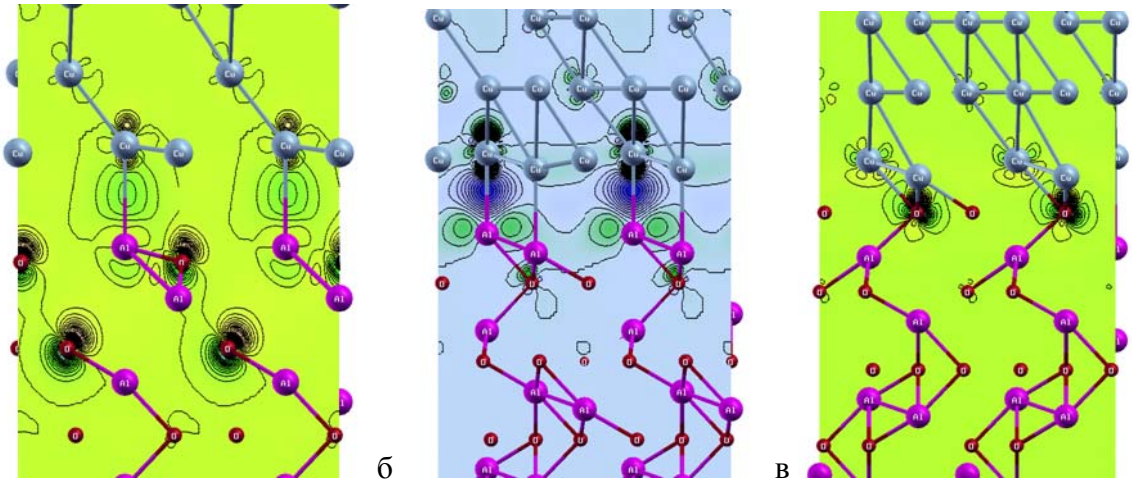
Адсорбат		Положения адсорбции				
		Al_1	O_2	Al_3	Al_4	O_5
Cu	$-E_{ads}$	0.70	1.15	1.04	1.33	1.15
		(0.40)	(0.94)	(0.75)	(1.09)	(0.95)
	d(Cu-Al_1)	2.527	1.644	1.120	0.952	1.475
		(2.511)	(1.965)	(1.245)	(1.054)	(1.423)
	Δz	0.147	0.283	0.400	0.505	0.335
		(0.123)	(0.185)	(0.341)	(0.393)	(0.288)
Pd	$-E_{ads}$	0.91	1.43	1.06	1.24	1.35
		[0.88]	[1.41]	[1.04]	[1.22]	[1.32]
	d(Pd-Al_1)	2.411	1.741	1.500	1.402	1.670
		[2.396]	[1.726]	[1.518]	[1.414]	[1.697]
	Δz	0.102	0.265	0.307	0.377	0.281
		[0.170]	[0.312]	[0.343]	[0.373]	[0.300]



а б в

Рис. 14. Равновесная атомная структура границ раздела $Cu(111)/Al_2O_3(0001)$ в зависимости от положения атомов в контактном слое и окончания поверхности: (а) Cu в Al-top позиции на Al окончании; (б) Cu в Al-top позиции на O окончании; (в) Cu в O-hollow позиции на Al2 окончании.

Проведено сравнительное исследование границ раздела $Me(111)/Al_2O_3(0001)$, где Me = Nb, Al, Ag, Cu. На примере границы раздела $Nb(111)/Al_2O_3(0001)$ показано, что использование двух моделей (с вакуумным промежутком между металлическими пленками и без вакуума) не влияет существенно на энергию адгезии металлических пленок. Изучение границ раздела ГЦК металлов с оксидом алюминия $Me(111)/Al_2O_3(0001)$ проводилось для трех конфигураций металлических атомов первого слоя на границе раздела (рис. 14). Изучались монослой и четырехслойные пленки. Показано, что механизм связи на рассмотренных границах характеризуется двумя типами взаимодействия в зависимости от окончания оксидной поверхности: гибридизация орбиталей Me-Al или ионная связь Me-O. Низкая степень адгезии на границе Me-Al обусловлена слабой гибридизацией d-орбиталей Me с s-,p- состояниями Al, на которую существенным образом влияют кислородные атомы второго от границы раздела слоя (рис. 15).



а б в

Рис. 15. Распределение разности зарядовых плотностей на границах раздела $Cu/(Al_2O_3)_{Al}$ (а), $Cu/(Al_2O_3)_{Al2}$ (б), $Cu/(Al_2O_3)_{O}$ (в) для Al-top позиции в плоскости перпендикулярной поверхности и проходящей через контактные атомы меди и алюминия (кислорода).

Рассчитаны энергии образования кислородных и металлических вакансий в объеме и на поверхности. Показано, что дефицит кислорода в поверхностных слоях приводят к формированию состояний вблизи края зоны проводимости, которые существенно

влияют на химическую связь на границах раздела и адгезию металлических пленок. Оценка влияния кислородных вакансий на адгезию на границах раздела показала, что появление вакансий в поверхностном слое понижает энергию отрыва металлических пленок Nb от оксидных подложек на ~5 Дж/м^2 за счет существенного уменьшения ионной составляющей в связи пленка-подложка. В то же время для металлического окончания оксидной поверхности, появление подповерхностных кислородных вакансий не является критичным. Влияние кислородных вакансий значительно сказывается на энергии отрыва пленок ГЦК металлов, которая уменьшается практически в 2 раза. На рис. 16 приведены кривые ПЭС для дефектной границы раздела Cu(111)/Al_2O_3(0001), из которых видно, что кислородная вакансия приводит к резкому уменьшению N(E_F) и смещению центра тяжести p-зоны кислорода, что и уменьшает гибридизацию орбиталей атомов металлической пленки и кислорода и ослабляет химическую связь на границе. Это же иллюстрирует распределение зарядовой плотности, приведенное на данном рисунке. Появление кислородных вакансий не только ведет к ослаблению связи металл–кислород, но и в кислородных парах (появляется область между двумя атомами кислорода, из которой уходит заряд).

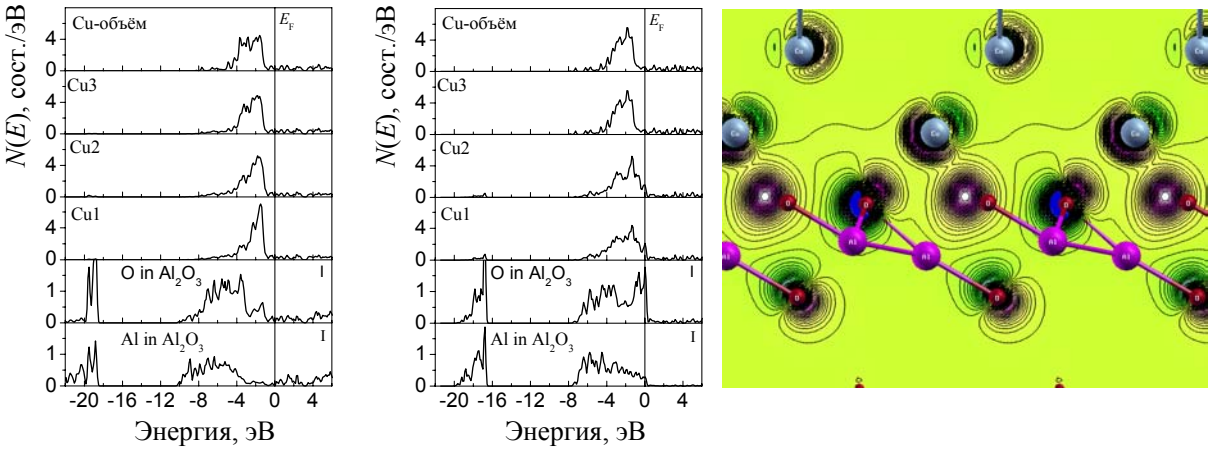


Рис. 16. Послойные ПЭС для 4ML Cu(111) в Al-top позиции на O-окончании Al_2O_3(0001) поверхности с кислородной (а) и алюминиевой (б) вакансией, а также распределение разности зарядовых плотностей на границе раздела Cu/$(Al_2O_3)_O$ с кислородной вакансией для Al-top позиции в плоскости перпендикулярной поверхности и проходящей через контактные атомы меди и алюминия подповерхностного оксидного слоя.

Табл. 5. Энергия отрыва (Дж./м^2) на границах раздела Me/ZrO_2 , где Me = Ni, Fe

Граница раздела	Me/$(ZrO_2)_O$	Me/$(ZrO_2)_{Zr}$
Ni/ZrO_2	7.35 (5.74 [6]) O-мостиковая 6.25 позиция Zr	5.03 (5.01 [6])
Ni/ZrO_2 с O вакансией	2.24 O-мостиковая 1.33 позиция Zr	5.15
Fe/ZrO_2	9.49 O-мостиковая 8.40 позиция Zr	4.97
Fe/ZrO_2 с O вакансией	3.08 O-мостиковая 2.47 позиция Zr	4.79

В четвертом разделе обсуждается электронная структура оксидов металлов IV группы и их низко-индексных поверхностей. Наиболее детально исследовались низко-индексные поверхности кубического и тетрагонального диоксида циркония и диоксида титана со структурой рутила. Показано, что низкая химическая активность поверхностей исследованных оксидов обусловлена, прежде всего, отсутствием поверхностных состояний в фундаментальной щели. Проведены оценки поверхностных и интерфейсных энергий в рассматриваемых системах в зависимости от окончания поверхности и ее состава. Проведена оценка влияния релаксационных эффектов на положения поверхностных состояний и вакансионных зон. Показано, что образование кислородных вакансий предпочтительно по сравнению с металлическими вакансиями, как и в оксиде алюминия. Построены диаграммы стабильности границ раздела Ni(Fe)/ZrO_2(001) в зависимости от химических потенциалов кислорода и металла. Впервые рассмотрены границы раздела Ni-Fe/ZrO_2(001) и проведена оценка энергии адгезии в зависимости от состава интерфейсных слоев и магнитного состояния сплавов Ni-Fe. В отличие от границы раздела Me(111)/Al_2O_3(0001) наблюдается сильная химическая связь на обоих окончаниях поверхности оксида (цирконием и кислородом). На кислородном окончании поверхности рассмотрены две возможных конфигурации роста металлической пленки. В первой металл находится в положении следующего атома циркония, во второй в мостиковой позиции над атомами кислорода. Оценка энергетики связи Ni и Fe в данных позициях выявила разницу между ними, равную ~1 Дж./м^2. Механизм связи на рассмотренных границах характеризуется двумя типами взаимодействия в зависимости от окончания оксидной поверхности: гибридизация Ni(Fe)-Zr и ионная связь Ni(Fe)-O. В табл. 5 приведены энергии отрыва металлических пленок от двух окончаний идеальной и дефектной поверхности диоксида циркония. Видно, что кислородные вакансии на поверхности влияют критично на энергию отрыва. Анализ возможных плоскостей отрыва сплавов Ni-Fe от оксидной поверхности показал зависимость энергии отрыва, как от состава интерфейсных слоев, так и магнитного состояния сплавов. Так присутствие атомов железа на границе $Fe_3Ni/(ZrO_2)_{Zr}$ с антипараллельной спиновой ориентацией по отношению к другим атомам железа в пленке ведет к значительному уменьшению энергии отрыва до 3.09 Дж./м^2. Таким образом, не только состав, но и магнитное состояние интерфейсных атомов влияет на химическую связь на границах раздела. В шестом разделе сформулированы основные выводы данной главы. В целом проведенное исследование позволило вскрыть микроскопическую природу влияния кислородных вакансий на химическую связь и адгезию на границах раздела, что позволяет целенаправленно влиять на адгезию на границе раздела металл-оксид.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Основные выводы

1) Установлено, что на низко-индексных поверхностях Al, Cu, Ni, Pd, Ag, Pt, Au наблюдается корреляция между величиной энергии образования вакансии (адатома) и плотностью упаковки поверхности. В подповерхностном слое для плотноупакованных поверхностей и в третьем слое для поверхности (110) значения энергии образования вакансии превышают объемные значения, что приводит к немонотонному концентрационному профилю вакансий. На краю ступени вицинальных поверхностей энергия образования вакансии составляет около 20% от значения в объеме. Энергия активации вакансии на гранях (111) и (110) примерно в полтора раза превышает активационный барьер для адатома, поэтому поверхностная самодиффузия, осуществляемая через образование и прыжки адатомов, преобладает над вакансионным механизмом, тогда как на грани (100) получены примерно равные активационные барьеры для вакансии и адатома.

2) Установлены механизмы формирования поверхностного сплава и его последующей эволюции в системе Pd/Cu(001): на начальном этапе осаждения происходит безактивационное внедрение палладия в медные вакансии на поверхности. При этом до достижения формирования сплошного c(2×2) сплава в поверхностном слое начинается диффузия палладия в подповерхностный слой, в результате чего формируется двумерный подповерхностный сплав, покрытый монослоем меди. Как в процессе образования сплава Cu(100)-c(2×2)-Pd во втором слое, так и после его образования, диффузия палладия из второго слоя в первый и третий имеет значительные активационные барьеры.

3) Предложена модель для описания температурно-зависимых данных фотоэмиссии, содержащая температурно-зависимый электрон-фононный вклад и учитывающая температурно-зависимый электрон-дефектный вклад во время жизни поверхностных электронных состояний. Данный подход позволил объяснить расхождение теоретических и экспериментальных результатов для Al(001) и Au(111). Показано, что вакансии на краю ступеней являются основным типом дефектов, который обуславливает температурную зависимость электрон-дефектного рассеяния. На поверхности Au(111) согласия расчетных и экспериментальных данных удается достичь только при учете реконструкции поверхности.

4) Определены структурные и электронные характеристики четырех реконструкций поверхности GaAs(001) – α-, β-, β2- и ζ-(4×2) с галлиевым окончанием в приближении обобщенного градиента для обменно-корреляционного функционала. Подтверждена стабильность ζ-(4×2) структуры среди четырех рассмотренных фаз. Оценка энергетики данной реконструкции показала, что данная фаза ниже по энергии на величину 2.47 мэВ/Å^2 по сравнению с β2-фазой.

5) Изучена адсорбция цезия на β2- и ζ-GaAs(001)-(4×2) поверхности. Установлено:

а) на поверхности β2-GaAs(001) наиболее предпочтительными для адсорбции являются позиции T_4 для галлиевого и T_3 для мышьякового окончания поверхности. Позиция, координированная атомами мышьяка (S_5), является также наиболее предпочтительной для адсорбции цезия и на поверхности ζ-GaAs(001);

б) механизм взаимодействия адсорбата с галлиевым окончании поверхности β2- и ζ-GaAs(001)-(4×2) определяется образованием гибридизированных состояний цезия и мышьяка и делокализованными состояниями, характерными для чистой поверхности;

в) при увеличении концентрации цезия наряду с позициями S_5, в вакансионном ряду, начинается заполнение ямочных S_2 позиций в димерных рядах, при этом в механизме связи цезия с поверхностью возрастает роль латерального взаимодействия между адатомами;

г) рассмотрение электронной структуры активирующего (Cs,O) слоя показало, что модель формирования Cs-O диполей, ориентированных перпендикулярно поверхности, при тонких покрытиях приводит к более существенному изменению работы выхода по сравнению с моделью, когда адсорбаты находятся в одной плоскости.

6) Установлено, что в отличие от цезия, галогены (хлор и йод) предпочитают образовывать связи с галлием на Ga-стабилизированной ζ-GaAs(001)-(4×2) поверхности в вершинных (M_1 и M_2) позициях над атомами галлиевых димеров и над поверхностными атомами галлия, трехкратно координированными мышьяком. Проведенное исследование адсорбции йода на поверхности ζ-(4×2) не выявило предпосылок для разрыва связей в поверхностном димере, тогда как на β2-реконструкции было получено, что на начальной стадии заполняются вакансионные ряды, где йод связывается с димерными атомами галлия третьего слоя. Показано, что в позиции T_4, в которой йод распологается между двумя поверхностными димерами, происходит существенное увеличение длины связи в димере галлия (от 2.45 Å до 3.68

Å). При увеличении концентрации йода и адсорбции в мостиковой D и T_4 позициях происходит полный разрыв димеров. Таким образом, при увеличении концентрации йода наблюдается пассивация поверхности, при которой происходит его связывание со всеми димерными атомами галлия, а также ослабление так называемых “задних связей” с мышьяком, что в дальнейшем может приводить к разрыву связей галлий-мышьяк при нагреве поверхности.

7) Проведены систематические первопринципные расчеты электронной структуры и магнитных свойств широкого спектра полных и полуметаллических сплавов Гейслера, что позволило вскрыть роль элементного состава сплавов и выявить механизмы, ответственные за формирование магнитных свойств изученных сплавов. Установлены электронные факторы, ответственные за стабильность структур, химическую связь и ее изменения в сериях объемных сплавов в зависимости от состава, положения магнитных и немагнитных атомов в кристаллической решетке сплавов, легирования на подрешетках.

8) Установлено влияние структурных дефектов (вакансий, примесей замещения), эффектов частичного разупорядочения на подрешетках на электронные и магнитные характеристики в сериях сплавов Гейслера Ni_2MnZ (Z = Al, Ga, Sn, In, Sb), Co_2MnZ, Ni_2FeGa, Fe_2CoGa и других. Оценка энергии образования дефектов показала, что в отличие от сплавов Co_2MnZ, где предпочтительней образование примеси Mn на Co подрешетке, в сплавах Ni_2MnZ более предпочтительно образование примеси Ni на подрешетке Mn, а эффекты разупорядочения более выгодны в сплавах Ni_2FeGa и Fe_2CoGa, причем более предпочтительным оказывается обмен между атомами переходных металлов по сравнению с обменом Fe-Ga или Co-Ga. Определено влияние деформации (гидростатического давления и тетрагональных искажений) и размерного фактора Z-элемента на энергетику образования дефектов. Установлено влияние легирования на подрешетках X и Y на магнитные свойства в сплавах Ni_2MnZ, Ni_2FeZ.

9) Впервые была рассчитана электронная структура низко-индексных поверхностей ферромагнитных сплавов X_2MnGa (X = Ni, Co, Pd), Ni_2FeGa, Fe_2CoGa а также магнитные свойства границы раздел Ni_2MnGa/GaAs(001), Ni_2FeGa/GaAs, Fe_2CoGa/GaAs(001) Co_2MnGa/GaAs(001). Определена зависимость магнитных свойств на поверхности от ее атомного состава, наличия дефектов и состава интерфейсных слоев. Показано, что механизмы структурных превращений в тонких пленках ферромагнитных сплавов Гейслера с эффектом памяти формы остаются такими же, как и в объемных материалах.

10) Систематические исследования полуметаллических сплавов Гейслера позволили установить влияние релаксации, тетрагональных искажений, структурных дефектов на степень спиновой поляризации в объеме и на поверхностях. Показано, что в системах NiMnSb/InP(GaAs) контакты Ni/P(As) обнаруживают высокую степень спиновой поляризации (~77%), значения которой не зависит от положения контактного атома фосфора (мышьяка) на подрешетке марганца или сурьмы. Установлено, что тетрагональные искажения решетки сплава в системе NiMnSb/GaAs понижают поляризацию на контакте Ni/As на ~10%. Проведенное исследование электронной структуры границы раздела NiMnSb/GaAs(110) выявило сильную зависимость спиновой поляризации от атомной конфигурации на контакте сплав-полупроводник. Показано, что на границе раздела (110) возможно сохранение полуметаллического поведения в отличие от интерфейса на основе GaAs(001). Обнаружена конфигурация со 100% спиновой поляризацией, где контактные атомы Sb и Ni занимают позиции мышьяка и галлия, которая является энергетически выгодной и механически стабильной. Показано, что на данной границе раздела NiMnSb с другими полупроводниками найденная интерфейсная конфигурация также обнаруживает высокую степень спиновой поляризации. Установлено влияние дефектов на

поверхности $Co_2MnSi(001)$ и границе раздела $Co_2MnSi/GaAs$ на спиновую поляризацию. Показано, что в отличие от поверхности $Co_2MnSi(001)$, где в случае MnMn окончания восстанавливается 100% спиновая поляризация, контакт с марганцевым слоем на границе раздела не обнаруживает полного восстановления щели для электронов со спином «вниз» из-за сильной гибридизации состояний марганца с орбиталями атомов полупроводника. Предложен механизм повышения спиновой поляризации в случае сплавов Гейслера с Mn на Y подрешетке, основанный на существенном увеличении вклада контактных атомов Co в $N^{\uparrow}(E_F)$ на контактах Co/As(Ga) за счет немагнитных примесей на подрешетке кобальта.

11) Выполнено систематическое исследование электронной структуры ряда перспективных оксидных материалов и проанализировано ее изменение в объеме, на поверхности и границах раздела металл-оксид в зависимости от структуры, наличия дефектов, а также контактирующих металлов. Проведены расчеты атомной и электронной структуры низко-индексных поверхностей кубического и тетрагонального диоксида циркония, диоксида титана и оксида алюминия с различными окончаниями поверхностей, определены тенденции в изменении электронных характеристик в поверхностных слоях, связанные с металлом, а также с дефицитом поверхности по кислороду. Показано, что дефицит кислорода в поверхностных слоях приводит к формированию состояний вблизи вершины валентной зоны или края зоны проводимости, которые существенно влияют на химическую связь на границах раздела и адгезию металлических пленок. Проведены оценки поверхностных и интерфейсных энергий в рассматриваемых системах в зависимости от окончания поверхности и стехиометрии.

12) На поверхности $Al_2O_3(0001)$ исследованы электронные факторы, влияющие на химическую связь с металлическими адсорбатами и обуславливающие механизмы роста металлических пленок на оксидных поверхностях. Проведено изучение границ раздела $Me(111)/Al_2O_3(0001)$ с Nb и ГЦК металлами Al, Cu, Ag для различных положений металлических атомов первого слоя на границе раздела. Показано, что механизм связи на рассмотренных границах характеризуется двумя типами взаимодействия в зависимости от окончания оксидной поверхности: гибридизация орбиталей Me-Al или ионная связь Me-O. Низкая степень адгезии на границе Me-Al обусловлена слабой гибридизацией *d*-орбиталей Me с *s*-,*p*- состояниями Al. Наличие кислородных вакансий в поверхностном слое ведет к уменьшению энергии отрыва пленки практически в два раза. Кислородная вакансия приводит к резкому уменьшению $N(E_F)$, смещению центра тяжести p-зоны кислорода, уменьшению гибридизации орбиталей атомов металлической пленки и кислорода, что и ослабляет химическую связь на границе.

13) На границе раздела $Me/ZrO_2(001)$, где Me = Ni, Fe и Ni-Fe, в отличие от $Me(111)/Al_2O_3(0001)$ наблюдается сильная химическая связь для обоих окончаний поверхности. Построены диаграммы стабильности границ раздела в зависимости от химических потенциалов кислорода и металла. Проведены оценки влияния кислородных вакансий на адгезию на границах раздела. Появление вакансий в поверхностном слое понижает энергию отрыва металлических пленок от оксидной подложки на ~5-6 Дж./м^2 за счет существенного уменьшения ионной составляющей в связи пленка-подложка. В то же время для металлического окончания оксидной поверхности появление подповерхностных кислородных вакансий не является критичным. Установлено влияние состава и магнитного состояния сплавов Ni-Fe на границах раздела с $ZrO_2(001)$ на энергию отрыва пленок. В целом вскрыта микроскопическая природа влияния кислородных вакансий на химическую связь на границах раздела, что позволяет целенаправленно повышать адгезию металлических пленок на оксидных подложках.

Цитируемая литература

1. Hogan C., Paget D., Garreau Y., Sauvage M., Onida G., Reining L., Chiaradia P., Corradini V. Early stages of cesium adsorption on the As-rich *c*(2×8) reconstruction of GaAs(001): Adsorption sites and Cs-induced chemical bonds. // Phys.Rev. B. – 2003. – V. 68. – P. 205313 (1 – 11).
2. Lee S. M., Lee S.H., Scheffler M. Adsorption and diffusion of a Cl adatom on the GaAs(001)-*c*(8×2)-ζ surface. // Phys. Rev. B – 2004. – V. 69. – P. 125317 (1–6).
3. Hashemifar S., Kratzer P., Scheffler M. Preserving the Half-Metallicity at the Heusler Alloy Co2MnSi(001) Surface: A Density Functional Theory Study // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V.94. – P. 96402.
4. Hernandez N.C., Graciani J., Marquez A., Sanz J.F. Cu, Ag and Au atoms deposited on the α-Al_2O_3(0001) surface: a comparative density functional study // Surf. Sci. – 2005. – V.575. – P.189 – 196.
5. Gomes J.R.B., Illas F., Hernandez N.C., Marquez A., Sanz J.F. Interaction of Pd with α-Al_2O_3(0001): a case study of modeling the metal-oxide interface on complex substrates // Phys. Rev. B. – 2002. – V.65. – P.125414.
6. Beltrán J.I., Gallego S., Cerdá J., Moya J.S., Muñoz M.C. Bond formation at the Ni/ZrO_2 interface // Phys. Rev. B – 2003. – V.68. – P.075401.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Еремеев С.В., Потекаев А. И. Эффективные многочастичные межатомные потенциалы в молекулярно-динамическом моделировании // **Известия вузов. Физика** – 2005. – Т.48, № 6. – С.82-90.
2. Кулагина В.В., Еремеев С.В., Потекаев А.И. Метод молекулярной динамики для различных статистических ансамблей // **Известия вузов. Физика** – 2005. – Т. 48, № 2. – С.122-130
3. Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Потекаев А.И., Чулков Е.В. Вакансии на низкоиндексных поверхностях переходных металлов и алюминия // **Физика твердого тела** – 1997. – Т.39. № 8. – С.1386-1388.
4. Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Потекаев А.И., Чулков Е.В. Вакансии на поверхностях переходных металлов и алюминия. Поверхности с высокими индексами // **Физика металлов и материаловедение** – 1997. – Т.84. вып. 3. – С.77-81.
5. Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Потекаев А.И., Чулков Е.В. Вакансии на поверхностях ГЦК металлов // **Известия вузов. Физика** – 1997. – №3. – С.62-73.
6. Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Потекаев А.И., Чулков Е.В. Энергия связи дивакансии на поверхностях металлов // **Известия вузов. Физика** – 1997. – № 6. – С.83-89.
7. Еремеев С.В., Липницкий А.Г., Потекаев А.И., Чулков Е.В. Энергия активации самодиффузии на поверхностях ГЦК металлов // **Известия вузов. Физика** – 1997. – № 6. – С.89-96.
8. Eremeev S.V., Lipnitskii A.G., Potekaev A.I., Chulkov E.V. Diffusion activation energy of point defects at the surfaces of fcc metals // Physics of Low-Dimensional Structures – 1997. – № 3/4. – P.127-134
9. Еремеев С.В., Русина Г.Г., Скляднева И.Ю., Борисова С.Д., Чулков Е.В. Диффузионные и вибрационные свойства поверхностных сплавов Cu(001)-c(2×2)-Pd // **Физика твердого тела** – 2005. – Т.47, вып. 4. – С.731-739

10. Jensen M. Fuglsang, Kim T. K., Bengió S., Sklyadneva I.Yu., Leonardo A., Eremeev S.V., Chulkov E.V., Hofmann Ph.. Thermally induced defects and the lifetime of electronic surface states // **Phys. Rev. B** – 2007. – V.75. – P.153404.
11. Eremeev S.V., Rusina G.G., Chulkov E.V. Diffusion properties of Cu(001)-c(2×2)–Pd surface alloys // **Surface Science** – 2007. – V. 601, N17. – P.3640-3644.
12. Еремеев С.В., Чулков Е.В. Влияние точечных дефектов на температурную зависимость ширины линии поверхностного электронного состояния на поверхности Au(111) // **Физика твердого тела** – 2009. – Т.51, вып. 4. – С.808-812.
13. Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Постников А.В., Бажанов Д.И., Потапкин Б.В. Атомная и электронная структура поверхности GaAs(001) // **Известия вузов. Физика** – 2006. – N10. – P.44-52.
14. Кулькова С. Е., Еремеев С.В., Постников А.В., Бажанов Д.И., Потапкин Б.В. Атомная и электронная структура поверхности GaAs(001) // **Физика и техника полупроводников** – 2007. – Т.41, N 7. – С.832-839.
15. Кулькова С. Е., Еремеев С.В., Постников А.В., Шеин И.Р. Адсорбция цезия на β2-GaAs(001) // **ЖЭТФ** – 2007. – Т.131, N4. – P.667-680.
16. Терещенко О. Е., Торопецкий К. В., Еремеев С. В., Кулькова С.Е. Новые Ga-обогащенные реконструкции на поверхности GaAs(001) // **Письма в ЖЭТФ** – 2009. – Т.89, вып. 4. – С.209-214.
17. Kulkova S.E., Eremeev S.V., Kulkov S.S. Electronic structure and magnetic properties of Co-and Mn-based Heusler alloys and thin films // Solid State Commun. – 2004. – V.130. – P.793-797.
18. Kulkova S.E., Eremeev S.V., Kakeshita T., Kulkov S.S., Rudenski G.E. The Electronic Structure and Magnetic Properties of Full– and Half–Heusler Alloys // Materials transactions – 2006. – V.47, N.3. – P.599-606.
19. Kulkova S.E., Eremeev S.V., Kulkov S.S., Skripnyak V.A. Ab initio investigations of magnetic properties of thin film Heusler alloys // **Materials Science and Engineering: A** – 2008. – V.481-482. – P.209-213.
20. Кульков С.С., Еремеев С.В., Кулькова С.Е**.** Электронные и магнитные свойства границ раздела Co_2MnSi/GaAs(001) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2006. – Т.3, № 4. – С.53-59.
21. Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е. Исследование границ раздела сплав Гейслера—полупроводник // **Физика твердого тела** – 2008. – Т.50, вып. 2. – С.250-260.
22. Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Кульков С.С. Электронные свойства поверхности металлических оксидов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2005. – N1. – С.124-127.
23. Kulkova S.E., Eremeev S.V., Kulkov S.S.. Electronic structure of low-index surfaces of zirconium dioxide // Physics of Low-Dimensional Structures – 2006. – N1. – C.37-42.
24. Kulkova S.E., Egorushkin V.E., Eremeev S.V., Kulkov S.S. Electronic structure of low-index surfaces in TiNi and its change under oxide layer growth // **Materials Science and Engineering: A** – 2006. – V.438-440. – P.476-479.
25. Немирович-Данченко Л.Ю., Еремеев С.В., Кулькова С.Е., Шеин И.Р., Адсорбция переходных металлов на поверхности α-Al_2O_3 (0001)// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2007. – № 11. – С.88-95.
26. Немирович-Данченко Л.Ю., Еремеев С.В., Кулькова С.Е. Первопринципные расчеты электронной структуры границ раздела металл-оксид Фундаментальные проблемы современного материаловедения – 2006. – Т.3, №4. – С.123-129.
27. Еремеев С.В., Немирович-Данченко Л.Ю., Кулькова С.Е. Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела Nb/Al_2O_3 и Ni/ZrO_2 // **Физика твердого тела** – 2008. – Т.50, вып. 3. – С.523-532

28. S.V. Eremeev, S.E. Kulkova, I.Yu. Smolin. Investigation of The Electronic Structure and Magnetic Properties of Heusler Half-Metallic Alloys at Surfaces and Interfaces // V International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2007 (ICCMSE 2007), Corfu, Greece, 25-30 September 2007. –2007. – V.2. – P.387-390.
29. S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, A.V. Subashiev. Cesium adsorption on GaAs(001) surface: adsorbates geometry and Sb influence // Proceedings of 16 International spin physics symposium and workshop on polarized electron sources and polarimeters. World Scientific – London, 2005. – P.980-984.
30. С.Е. Кулькова, В.Е. Егорушкин, С.В. Еремеев. Влияние кислородных вакансий на электронную структуру поверхностей оксидов титана и палладия // Сборник трудов Международного симпозиума ODRO – 2003, “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”, Сочи, 8-11 сентября 2003, Ростов: изд-во РГПУ, 2003, С.168-172.
31. Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Загорская Л.Ю., Смолин И.Ю. Адсорбция цезия и хлора на Ga-стабилизированной ξ-GaAs(001)-(4×2) поверхности: первопринципный подход // Материалы девятой конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V», 3-5 октября 2006 г. – Россия, Томск, 2006, С. 145-148
32. Еремеев С.В., Руденский Г.Е., Кулькова С.Е. Адсорбция цезия на поверхности β2-GaAs(001)-(4×2) // Материалы девятой конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V», 3-5 октября 2006 г. – Россия, Томск, 2006, С. 177-180.