

УДК 538.91:538.97

**АДСОРБЦИЯ АТОМА КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (001) И (110) СОЕДИНЕНИЙ
TiN, TaN, AlN: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**С.О. Огнев

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: soo1@tpu.ru**ADSORPTION OF SILICON ATOMS ON (001) AND (110) SURFACES
OF TiN, TaN, AlN COMPOUNDS: FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS**S.O. Ognev

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: soo1@tpu.ru

Abstract. We present the results of *ab initio* study of silicon atom adsorption on the (001) and (110) surfaces of TiN, TaN, AlN compounds with NaCl structure. All possible symmetric nonequivalent positions of the silicon atom on the surfaces under study are considered, and the binding energy for the silicon atom in these positions is calculated. The most energetically favorable positions for adsorption on the (001) and (110) surfaces under consideration have been established.

Введение. В настоящее время многие вопросы, связанные с проблемами трения и изнашивания остаются актуальными. Возрастающие требования со стороны современной промышленности к фрикционным материалам заставляют искать новые пути улучшения их функциональных свойств. На сегодняшний день одним из основных способов повышения эффективности работы и долговечности деталей и механизмов является нанесение износостойких защитных покрытий. Одним из наиболее перспективных направлений решения этой проблемы является применение нанокристаллических многокомпонентных покрытий на основе твердого раствора Ti-Al-N, обладающих высокой твердостью в сочетании с термической стабильностью и стойкостью к окислению [1]. В частности, одновременное введение тантала и кремния в нанокристаллическую композицию Ti-Al-N позволит создавать покрытия с улучшенными свойствами, характерными для систем $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ (высокая трещиностойкость, термостойкость и стойкость к окислению [2]) и системы $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ (нанокристаллическая структура и высокая твердость [3]). Изучение поведения атомов Si на поверхности $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ позволит получить информацию о начальных стадиях формирования различных фаз композита Ti-Al-Ta-Si-N. Наиболее простыми и стабильными структурными единицами композита Ti-Al-Ta-Si-N являются соединения TiN, AlN и TaN со структурой NaCl, поэтому понимание особенностей их взаимодействия с атомами кремния необходимо для более глубокого понимания свойств и структурно-фазовой стабильности рассматриваемого композита.

Экспериментальная часть. Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [4]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердю, Бурке и Эрнцерхофа [5]. Работы выполнялись в пакете программ ABINIT. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн была выбрана равной 400 эВ. На каждой итерации самосогласования электронной плотности пленок (001) и (110) собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетках k -точек $7 \times 7 \times 1$ и $8 \times 8 \times 1$ соответственно. Релаксация положений атомов металла и азота проводилась в 3 атомных слоях ближайших к поверхности (100) и в 4 атомных слоях ближайших к поверхности (110). Релаксация считалась завершенной, когда значения сил, действующих на атомы, было менее 10 мэВ/Å.

Результаты. Изучение взаимодействия кремния с поверхностью (001) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl проводилось при степени покрытия адсорбатом 12,5%, а с поверхностью (110) – при степени покрытия 25%. Для гетерогенной поверхности (001) использовалась пленка, состоящая из 5 атомных слоев, для гетерогенной поверхности (110) – из 7 слоев (рисунок 1). Атом кремния размещался в одном из четырех симметричных неэквивалентных положений на изучаемых поверхностях. Энергия связи атома Si на поверхностях рассчитывалась по формуле

$$E_b = E(\text{Si}) + E(\text{MeN}) - E(\text{MeN-Si}),$$

где $E(\text{Si})$, $E(\text{MeN})$ и $E(\text{MeN-Si})$ – полные энергии атома кремния, чистой пленки MeN и пленки MeN с адсорбированным атомом Si соответственно, Me – металл (Al, Ti или Ta).

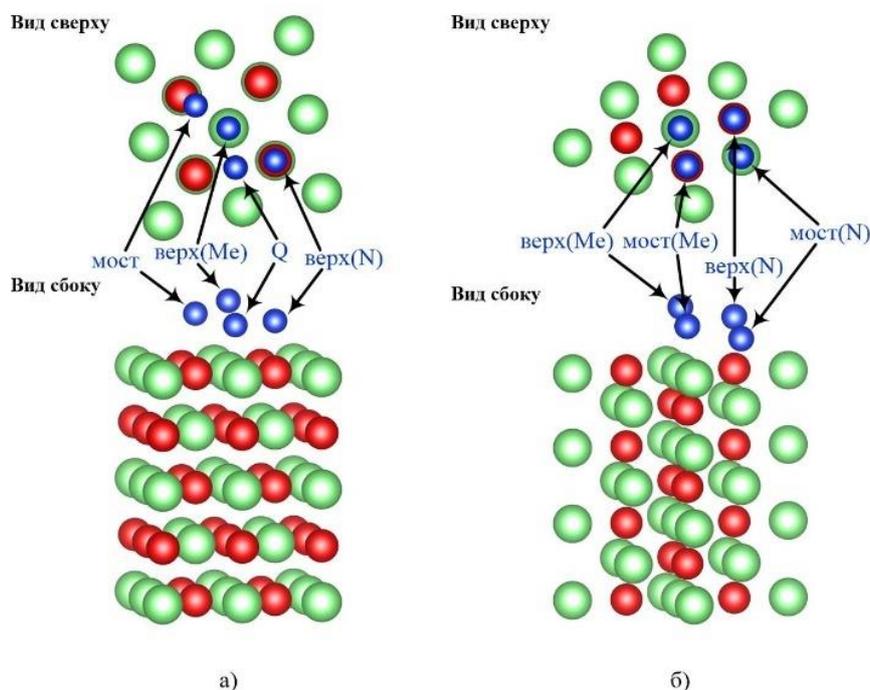


Рис. 1. Положения адсорбции атома Si на поверхностях (001) (а) и (110) (б) пленок MeN.

Рассмотренные в работе положения атома кремния показаны синими шариками. Зеленые и красные шарiki – атомы металла и азота соответственно

Результаты расчетов энергий связи атома кремния на поверхностях (001) и (110) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl представлены на рисунке 2. Во всех рассмотренных случаях энергия связи

кремния положительна, при этом в случае поверхности (001) позиция мост является нестабильной: в результате релаксации атом кремния уходит в ближайшее положение верх(N).

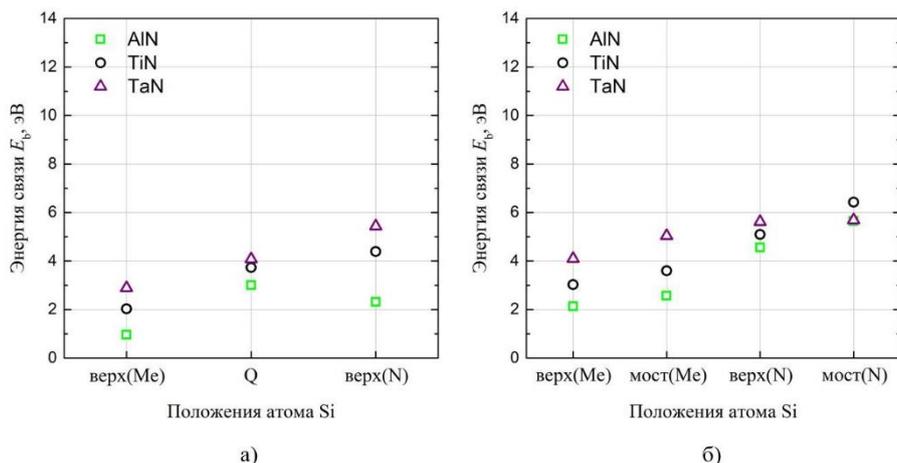


Рис. 2. Энергия связи атома Si, адсорбированного на поверхностях (001) (а) и (110) (б)

Для поверхности (001) наибольшие энергии связи соответствуют позициям верх(N) для соединений TiN и TaN и позиции Q для соединения AlN. В случаях положения верх(Me) минимум энергии обусловлен возможно отсутствием вблизи атома кремния атомов азота. На поверхности (110) всех рассмотренных соединений атому кремния энергетически более выгодно адсорбироваться в положение мост(N). Чуть меньше энергия связи кремния наблюдается в положении верх(N). Поверхности TaN(001) и TaN(110) характеризуются наибольшими энергиями связи адсорбированного атома кремния (за исключением лишь положения мост(N) на поверхности TiN(110), в котором энергия связи атома кремния выше, чем на поверхности TaN(110)).

Заключение. В рамках работы проведена оптимизация псевдопотенциальным методом положений атома кремния на поверхностях (001) и (110) соединений TiN, AlN и TaN со структурой NaCl и рассчитаны его энергии связи. Показано, что во всех случаях энергия связи кремния положительна. На поверхностях (001) и (110) атом кремния имеет наибольшие энергии связи при адсорбции в окрестности атомов азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, исследовательский проект №. 22-19-00441.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 58-79.
2. Bartosik M., Rumeau C., Hahn R., Zhang Z.L., Mayrhofer P.H. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing // Sci. Rep.– 2017. – V. 7. – P. 16476.
3. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., Panin A.V., Dmitriev A.I. Tuning of mechanical properties of Ti_{1-x}Al_xN coatings through Ta alloying // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 382. – P. 125219.
4. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.