

# АДГЕЗИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА МЕЖДУ ОЦК-МЕТАЛЛАМИ И $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

*B. B. Мельников\*, С. Е. Кулькова*

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

*Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 26 апреля 2011 г.

Представлены результаты расчетов *ab initio* атомной и электронной структур границ раздела  $\text{Me}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}$ ), полученные в рамках теории функционала плотности. Рассчитаны энергии отрыва металлических пленок от оксидных поверхностей. Анализируются структурные и электронные факторы, определяющие сильную адгезию пленок ОЦК-металлов на кислородном окончании поверхности оксида алюминия.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе оксидов и переходных металлов находят все большее применение в современных технологиях, интерес к которым обусловлен возможностью получения материалов, существенно отличающихся по своим свойствам от компонент, входящих в их состав. Механические характеристики композитов зависят от физико-химических свойств образующихся металл-керамических границ раздела, которые, в свою очередь, определяются атомной и электронной структурами границ раздела, в том числе степенью совместимости кристаллических решеток металла и керамики. Знание электронной структуры границ раздела необходимо для достижения качественного и количественного понимания адгезии. Поскольку явления на границах раздела металл–оксид являются определяющими для многих технологических процессов, они достаточно интенсивно изучаются в последние годы [1–16].

Несмотря на прогресс в исследованиях атомной и электронной структур границ раздела, наибольшее количество работ посвящено изучению системы  $\text{Nb}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , например, [1–3, 5–7, 14–16], а также пленок ГЦК-металлов, таких как  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  [4, 8–13]. В большинстве работ основной упор

делается на описание связи изолированных атомов с оксидными поверхностями или их монослоев, что принципиально важно для понимания механизма роста металлических пленок, однако не позволяет выявить общие тенденции формирования устойчивых границ раздела.

Фундаментальной величиной, определяющей прочность границ раздела, является работа отрыва,  $W_{sep}$ , т. е. работа, затрачиваемая на разделение границы раздела на две свободные поверхности. Идеальная работа отрыва описывается уравнением Дюпре

$$W_{sep} = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — поверхностные энергии контактирующих материалов,  $\gamma_{12}$  — энергия границы раздела [2]. В настоящее время найдены лишь некоторые поверхности раздела, демонстрирующие хорошие адгезионные свойства. В частности, для границы раздела  $\text{Nb}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  работа отрыва равна примерно  $9.3\text{--}10.6 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [1–3, 5–7, 14–16] в случае кислородного окончания границы. Такие же высокие значения (примерно  $8.67\text{--}10.1 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [9, 10, 17]) получены и для границы  $\text{Al}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Существенно меньшие значения  $5.82\text{--}6.84 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [11, 18] найдены для пленок никеля;  $5.79\text{--}5.94 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [4, 10, 19] — для меди;  $5.23 \text{ Дж}/\text{м}^2$  — для платины [18];  $4.80 \text{ Дж}/\text{м}^2$  — для палладия [18].

Известно, что граница раздела  $\text{Nb}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может быть описана следующими ориентационными

\*E-mail: melnikov@phys.tsu.ru

соотношениями:  $[0001] \parallel [111]$ ,  $[\bar{1}100] \parallel [11\bar{2}]$  и  $[11\bar{2}0] \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ , при этом, согласно результатам экспериментальных исследований [19, 20], ниобий расстет на любой из поверхностей оксида практически без напряжений и образует упорядоченные кристаллические структуры. В то же время проведенные нами исследования показали, что адгезия сильно зависит от ориентации границы раздела и существенно понижается на границах раздела  $\text{Nb}(1\bar{1}0)/\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  и  $\text{Nb}(11\bar{2})/\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}100)$  соответственно до 1.37 и 1.86 Дж/м<sup>2</sup>. В случае границы раздела  $\text{Nb}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  наблюдается значительный перенос заряда от металлической пленки ниобия к поверхности оксида, что обеспечивает большую ионную составляющую в химической связи. Подобные закономерности следует ожидать для других ОЦК-металлов, в частности, изоэлектронных ниобию, и их ближайших соседей в таблице Менделеева. Например, Та ( $a = 3.31 \text{ \AA}$ ), как и Nb ( $a = 3.30 \text{ \AA}$ ), имеет хорошую совместимость с решеткой оксида алюминия. Структурные параметры Cr ( $a = 2.88 \text{ \AA}$ ) в большей степени отличаются от параметров подложки. Несколько хуже, по сравнению с tantalом и ниобием, согласуются решетки металлов VI группы: V ( $a = 3.02 \text{ \AA}$ ), Mo ( $a = 3.15 \text{ \AA}$ ), W ( $a = 3.16 \text{ \AA}$ ). Все эти металлы имеют частично заполненные  $d$ -оболочки, что предполагает возможность электронного переноса от пленок к оксидным поверхностям.

Поскольку на механизм связи металлических пленок с оксидной подложкой существенным образом влияет электронная структура металлов, необходимы систематические и сравнительные теоретические исследования атомной и электронной структуры границ раздела между  $d$ -металлами и оксидами в рамках единой модели границы раздела. Таким образом, целью настоящей работы является сравнительное изучение атомной и электронной структуры границ раздела  $\text{Me}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  с металлами V, Cr, Nb, Mo, Та и W, а также определение электронных и структурных факторов, ответственных за связь металл–оксид.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

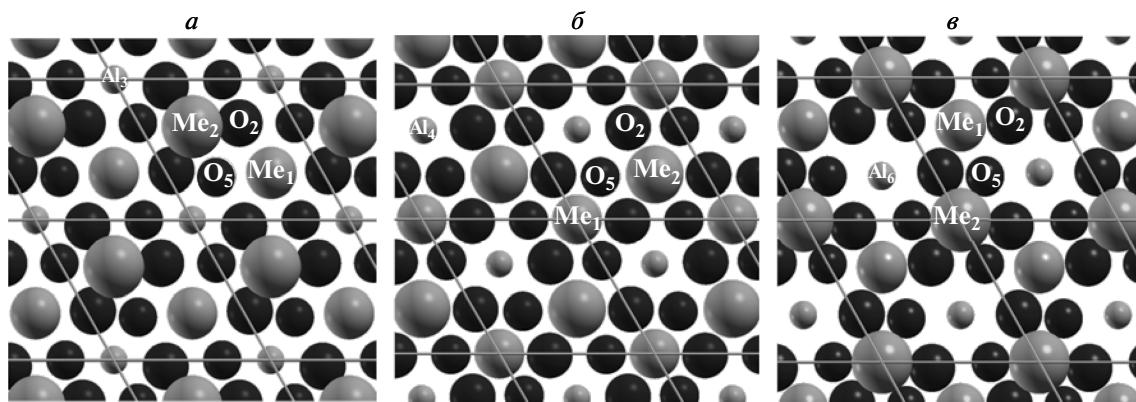
Расчеты атомной и электронной структуры границ раздела  $\text{Me}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  проводились в рамках метода псевдопотенциала, реализованного в программном комплексе VASP [21–24], с ультрамягкими псевдопотенциалами [25, 26]. Проводилось самосогласованное решение системы уравнений

Кона–Шема в базисе плоских волн для определения равновесной электронной плотности системы. Для расчета полной энергии системы проводилось интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке  $k$ -точек размерностью  $8 \times 8 \times 1$ , построенной по схеме Монхорста–Пака [27]. Порог для максимальной кинетической энергии плоских волн, включенных в базисный набор, был равен 350 эВ.

Вычисления проводились с использованием обменно-корреляционного функционала PW91 в обобщенном градиентном приближении (GGA) [28, 29]. Рассчитанные теоретические параметры решетки оксида алюминия ( $a = 4.822 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.162 \text{ \AA}$ ) отличаются от экспериментальных ( $a = 4.763 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.003 \text{ \AA}$  [24]) на 1.2 %. Отметим, что в работе [7] в рамках полнопотенциального метода присоединенных плоских волн (FLAPW) было проведено детальное изучение влияния приближения локальной плотности (LDA) и GGA на релаксацию граничных слоев и энергию адгезии для системы  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . Было продемонстрировано, что хотя полученные тенденции в изменении структурных и энергетических характеристик подобны, но LDA завышает энергию адгезии особенно в случае кислородного окончания оксидной поверхности.

Для описания границ раздела  $\text{Me}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовалась модель с вакуумом [7, 15, 18], при этом металлические пленки рассматривались на обеих поверхностях оксида. Таким образом, наша система содержала металл–оксид–металл и вакуум порядка 10  $\text{\AA}$ , который разделял металлические поверхности, что препятствовало их взаимодействию. Толщина металлических пленок была ограничена шестью атомными слоями, поскольку проведенные нами расчеты  $\text{Nb}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  [15] показали, что энергия адгезии изменяется незначительно при дальнейшем увеличении числа атомных слоев. Кроме того, толщина оксидной пленки была достаточной, чтобы исключить взаимодействие металлических атомов через пленку. Оксид содержал шесть слоев атомов кислорода (по три атома в слое) и 10 или 12 атомных слоев алюминия (по одному атому алюминия в слое) в случае соответственно кислородного или алюминиевого окончания поверхности.

Положения атомов четырех внутренних слоев оксида фиксировались при равновесных значениях для объемного материала, а положения атомов остальных слоев, включая атомные слои ОЦК-металлов, оптимизировались, при этом допускалось их смещение как в направлении перпендикулярном границе раздела, так и в плоскости границы. Отметим, что детали расчета поверхностной электронной



**Рис. 1.** Атомные конфигурации пленок ОЦК-металлов на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  с кислородным окончанием: *а* —  $\text{Me}_1$  в ямочной ( $\text{O}$ ) позиции; *б* —  $\text{Me}_1$  в  $\text{Al}_3$ -позиции; *в* —  $\text{Me}_1$  в  $\text{Al}_4$ -позиции. Большие светлые шары соответствуют атомам первого и второго слоев от границы раздела в металлической пленке. Маленькие светлые шары — атомы алюминия третьего (*а*), четвертого (*б*) и шестого (*в*) слоев оксида. Темные шары соответствуют атомам кислорода второго и пятого слоев оксида алюминия

структуре оксида алюминия и анализ ее изменений по сравнению с объемным материалом приведены в работе [30]. Хотя используемое приближение для обменно-корреляционного функционала не дооценивает, как и LDA, ширину запрещенной щели оксида алюминия, проведенные нами расчеты, как и ранние исследования, позволяют надеяться, что данное обстоятельство существенно не влияет на физическую картину изучаемых в работе явлений.

В случае наиболее стабильных конфигураций на кислородном окончании поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  атомы первого слоя металлической пленки (здесь и далее нумерация атомных слоев оксида и металлических пленок начинается от границы раздела) занимали позицию алюминия первого слоя (рис. 1*a*), а на металлическом окончании оксида металл занимал позицию следующего атома алюминия. Конфигурация пленки на поверхности оксида с алюминиевым окончанием соответствует структуре, представленной на рис. 1*c*, поскольку атомы алюминия первого слоя находятся точно над атомами шестого от поверхности слоя  $\text{Al}_6$ .

При рассмотрении пленок ОЦК-металлов на оксидной подложке необходимо было учесть искажение их кристаллических решеток, поскольку их параметры отличались от параметра решетки оксидной подложки, например, от 1.72 % для Ta до 14.48 % для Cr. Для анализа влияния деформации растяжения на структуру металлических пленок были проведены расчеты свободных многослойных пленок различной толщины, которые показали, что рас-

тжение ведет к тетрагональному искажению кристаллической решетки, при этом деформация в плоскости поверхности (растяжение решетки металла) компенсируется сжатием межплоскостных расстояний. Однако при этом для деформированных пленок Nb, Mo, Ta и W не нарушаются целостность структуры кристалла и последовательность атомных слоев. Для того чтобы совместить пленки V и Cr с кристаллической структурой оксида, необходима большая по сравнению с остальными рассматриваемыми ОЦК-металлами деформация, что в данном случае приводит к заметной перестройке их кристаллических структур, которые уже не могут рассматриваться как ОЦК.

Идеальная работа отрыва рассчитывалась по следующей формуле:

$$W_{sep} = \frac{E_1 + E_2 - E_{12}}{2A}, \quad (2)$$

где  $E_{12}$  — полная энергия суперячейки, содержащей оксид и металлические пленки,  $E_1$  и  $E_2$  — полные энергии той же ячейки, содержащей только один оксид или только металлические пленки,  $A$  — площадь границы раздела. В формуле (2) учитывается наличие двух границ раздела.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что энергия отрыва металлических пленок от оксидных поверхностей сильно зависит от положения пленок относительно атомов поверхно-

Таблица 1. Энергия адгезии пленок на границах раздела Me(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

Me/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) <sub>O</sub>			Me/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) <sub>Al</sub>
	$W_{sep}$ , Дж/m <sup>2</sup> (Al <sub>3</sub> )	$W_{sep}$ , Дж/m <sup>2</sup> (Al <sub>4</sub> )	$W_{sep}$ , Дж/m <sup>2</sup> (O)	$W_{sep}$ , Дж/m <sup>2</sup> (Al <sub>4</sub> )
Nb	8.49	8.69	9.91	2.13
Mo	8.93	8.33	9.38	2.04
Ta	8.89	9.19	10.34	2.15
W	8.89	8.48	9.41	2.44

сти оксида. Для ОЦК-металлов, как и для ГЦК-металлов [13, 15], также возможны несколько конфигураций пленок на поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). На кислородном окончании поверхности наибольшей интерес представляет конфигурация, в которой атомы металла занимают позицию алюминия (ямочная конфигурация, рис. 1a). В этом случае атомы металла первого и второго слоев находятся в центрах кислородных треугольников и взаимодействуют одновременно с тремя поверхностными атомами кислорода, что и обеспечивает максимальную энергию связи пленок на поверхности. Данная конфигурация является наиболее стабильной из возможных, что было подтверждено нашими расчетами для пленок ниобия.

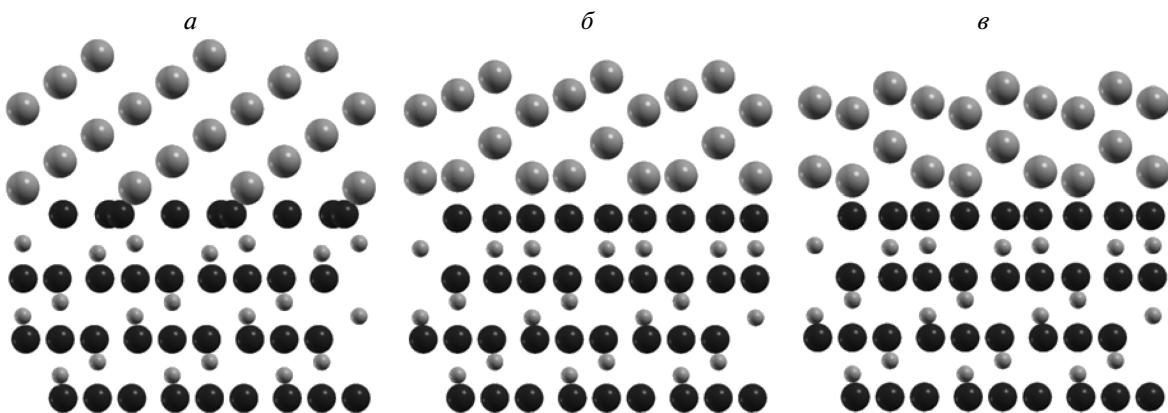
Две другие рассмотренные конфигурации пленок ОЦК-металлов представлены на рис. 1б, в. В одном случае атомы металла граничного слоя расположаются над алюминием третьего слоя (Al<sub>3</sub>), в другом — над алюминием четвертого слоя (Al<sub>4</sub>). Отметим, что в случае кислородного окончания поверхности атомы первого слоя отсутствуют, но мы будем использовать единую терминологию для обозначения атомных слоев двух окончаний поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Полученные значения энергии отрыва пленок в плоскости разрыва Me—O для этих двух конфигураций заметно ниже, чем для ямочной конфигурации, но они остаются значительно выше, чем для границы раздела с алюминиевым граничным слоем и плоскостью разрыва Me—Al (табл. 1).

Отметим, что в случае конфигурации Al<sub>3</sub> атомы второго слоя металлической пленки стремятся занять позицию атома алюминия (Al<sub>1</sub>), при этом расстояние между первым и вторым металлическими слоями уменьшается до величины около 0.1 Å (Nb и Ta), а для пленок Mo и W в процессе формирования границы раздела атомы второго слоя опускаются соответственно на 0.31 Å и 0.27 Å ниже атомов изначально первого слоя (рис. 2). Для данной

конфигурации расстояние между металлическим и кислородным слоями превышает значение, полученное для ямочной конфигурации (O), примерно на 0.2 Å. В случае Al<sub>4</sub> конфигурации атомы металлической пленки образуют связь как с кислородом, так и с алюминием, что могло бы способствовать более сильной связи пленок с поверхностью. Однако достаточно большое расстояние между кислородным и металлическим слоем, а также между первыми двумя металлическими слоями в пленке ниobia коррелируют с уменьшением энергии адгезии для данной конфигурации по сравнению с наиболее стабильной ямочной конфигурацией.

Следует отметить, что для пленок Nb и Ta позиция Al<sub>4</sub> является более энергетически выгодной по сравнению с позицией Al<sub>3</sub>, в то время как для Mo и W, наблюдается обратная зависимость. Решетки Mo и W по сравнению с Nb и Ta хуже согласуются со структурой оксида, в результате чего наблюдается большая перестройка структуры пленки в процессе формирования границы раздела (рис. 2). Как уже было отмечено ранее, атомы Mo и W второго слоя пленки опускаются ниже атомов изначально первого слоя, тем самым реализуя конфигурацию схожую с ямочной, для которой наблюдается максимальное взаимодействие граничных атомов металла и кислорода.

Как видно в табл. 1, для всех изученных границ раздела были получены наибольшие значения энергии отрыва именно для ямочной конфигурации. Отметим, что полученные нами значения  $W_{sep}$  для систем Nb/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>O</sub> и Nb/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>Al</sub> хорошо согласуются с результатами работ [1–3, 5–7, 14]. Хотя значение энергии отрыва для Nb/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>O</sub> больше примерно на 0.6 Дж/m<sup>2</sup>, чем значение, полученное в работе [16], энергия отрыва для Ta/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>O</sub> находится в хорошем согласии с результатом 10.47 Дж/m<sup>2</sup> из работы [16]. Заметим, что в последней работе использовалась отличная от нашей модель границы



**Рис. 2.** Граница раздела Me/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)<sub>0</sub> в случае конфигурации Al<sub>3</sub> до релаксации (*a*) и после структурной оптимизации для Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*b*) и Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*c*). Большие светлые шарики соответствуют атомам металлической пленки, маленькие светлые шарики — атомы алюминия, большие темные шарики — атомы кислорода

раздела без вакуумного промежутка, при этом расчеты были выполнены с помощью программного кода SIESTA [31].

Оптимизированные значения межслоевых расстояний и значения релаксации для рассмотренных систем приведены в табл. 2. При релаксации на границах раздела наблюдается существенное увеличение расстояния между атомами Al и O, но оно быстро сходится к объемному значению при движении в глубь оксида. Расстояние между атомами алюминия меньше, чем в объеме, на 10–20 %. Отметим, что на алюминиевом окончании поверхности первое межплоскостное расстояние в оксиде существенно увеличивается, хотя и остается меньше, чем в объемном материале. Напомним, что при релаксации поверхности данное значение сокращается на –83.4 %. Таким образом, взаимодействие с металлическими пленками способствует восстановлению объемных расстояний, как и в случае адсорбции металлических адатомов.

Поскольку использовались достаточно тонкие металлические пленки, можно, в принципе, анализировать лишь расстояния между двумя–тремя граничными слоями металла. Так, для случая кислородного окончания границы раздела рассчитанное значение –34.4 % (Nb<sub>2</sub>–Nb<sub>1</sub>) хорошо согласуется со значением –35.4 %, полученным в работе [7] с использованием полнопотенциального метода присоединенных плоских волн. Расстояние между первым слоем ниobia и кислородом равно 1.14 Å, что также находится в согласии со значением 1.13 Å [7]. Хотя увеличение числа слоев в металлической пленке оказывается на значениях межплоскостных расстояний в самой пленке, структурные параметры оксида и гранич-

ных слоев изменяются при этом незначительно. Отметим, что для всех рассмотренных ОЦК-металлов наблюдается значительное сокращение расстояния между первыми слоями металлической пленки, особенно это выражено для металлов VI группы. В целом в табл. 2 видно, что наблюдаются схожие тенденции в изменении структурных параметров для систем с изоэлектронными металлами.

Для анализа механизмов связи на различных границах раздела были проанализированы распределения разности зарядовой плотности,

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{ox}(\mathbf{r}) + \rho_{Me}(\mathbf{r}) - \rho_{Me/ox}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

на наиболее стабильных границах раздела. В качестве примера на рис. 3 приведены распределения  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  для системы Mo(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) в плоскостях, перпендикулярных границе раздела и проходящих через граничные атомы. В случае кислородного окончания поверхности имеется перенос заряда от металлической пленки к кислородной поверхности. Заметим, что ионная составляющая наиболее выражена для монослоя рассматриваемых металлов. С увеличением числа слоев металла наблюдается усиление металлической связи в пленке и ослабление ионной связи на границе раздела. На рис. 3 хорошо видно, что в этом случае атомы металла первого и второго слоев взаимодействуют с поверхностными атомами кислорода.

Интегрирование зарядовой разности  $\Delta\rho$  в сferах, описанных вокруг граничных атомов кислорода, позволяет оценить зарядовый перенос от металлической пленки к оксидной поверхности. Так, проведенная нами оценка зарядового переноса от пленок металлов показала, что примерно 0.5–0.6 элек-

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния  $d_{ij}$  и их относительные изменения  $\Delta d_{ij}/d_{ij}^0$  для ямочной конфигурации  $\text{Me}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$  и для  $\text{Al}_4$ -конфигурации  $\text{Me}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$  границ раздела. В скобках приведены значения из работы [7],  $d_{ij}^0$  — значения для соответствующего объемного материала

Атомные слои	$\text{Nb}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$		$\text{Mo}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$		$\text{Ta}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$		$\text{W}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$	
	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$
Me <sub>2</sub> —Me <sub>1</sub>	0.63	-34.4 (-35.4)	0.27	-70.3	0.58	-39.0	0.22	-76.1
Me <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	1.14	—	1.31	—	1.18	—	1.36	—
O <sub>2</sub> —Al <sub>3</sub>	0.91	8.8 (8.1)	0.90	7.6	0.90	7.3	0.89	5.9
Al <sub>3</sub> —Al <sub>4</sub>	0.39	-20.1 (-19.6)	0.42	-14.5	0.41	-17.0	0.45	-9.6
Al <sub>4</sub> —O <sub>5</sub>	0.91	8.7 (7.7)	0.89	6.6	0.90	7.8	0.88	5.0
O <sub>5</sub> —Al <sub>6</sub>	0.85	1.7 (2.4)	0.85	1.3	0.85	1.9	0.85	1.4
Атомные слои	$\text{Nb}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$		$\text{Mo}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$		$\text{Ta}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$		$\text{W}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{Al}$	
	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$	$d_{ij}, \text{\AA}$	$\Delta d_{ij}/d_{ij}^0, \%$
Me <sub>2</sub> —Me <sub>1</sub>	0.90	-6.3 (5.3)	0.97	6.6	0.95	2.3	0.93	1.1
Me <sub>1</sub> —Al <sub>1</sub>	0.98	—	0.97	—	0.94	—	0.98	—
Al <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	0.80	-4.65 (-7.5)	0.79	-6.0	0.82	-2.2	0.80	-4.8
O <sub>2</sub> —Al <sub>3</sub>	0.90	7.28 (4.7)	0.88	5.6	0.89	6.1	0.87	4.4
Al <sub>3</sub> —Al <sub>4</sub>	0.40	-19.35 (-17.5)	0.41	-16.8	0.42	-14.9	0.43	-13.1
Al <sub>4</sub> —O <sub>5</sub>	0.91	9.18 (7.3)	0.91	8.6	0.90	7.6	0.90	7.3
O <sub>5</sub> —Al <sub>6</sub>	0.86	2.19 (1.3)	0.86	2.4	0.86	2.2	0.86	2.4

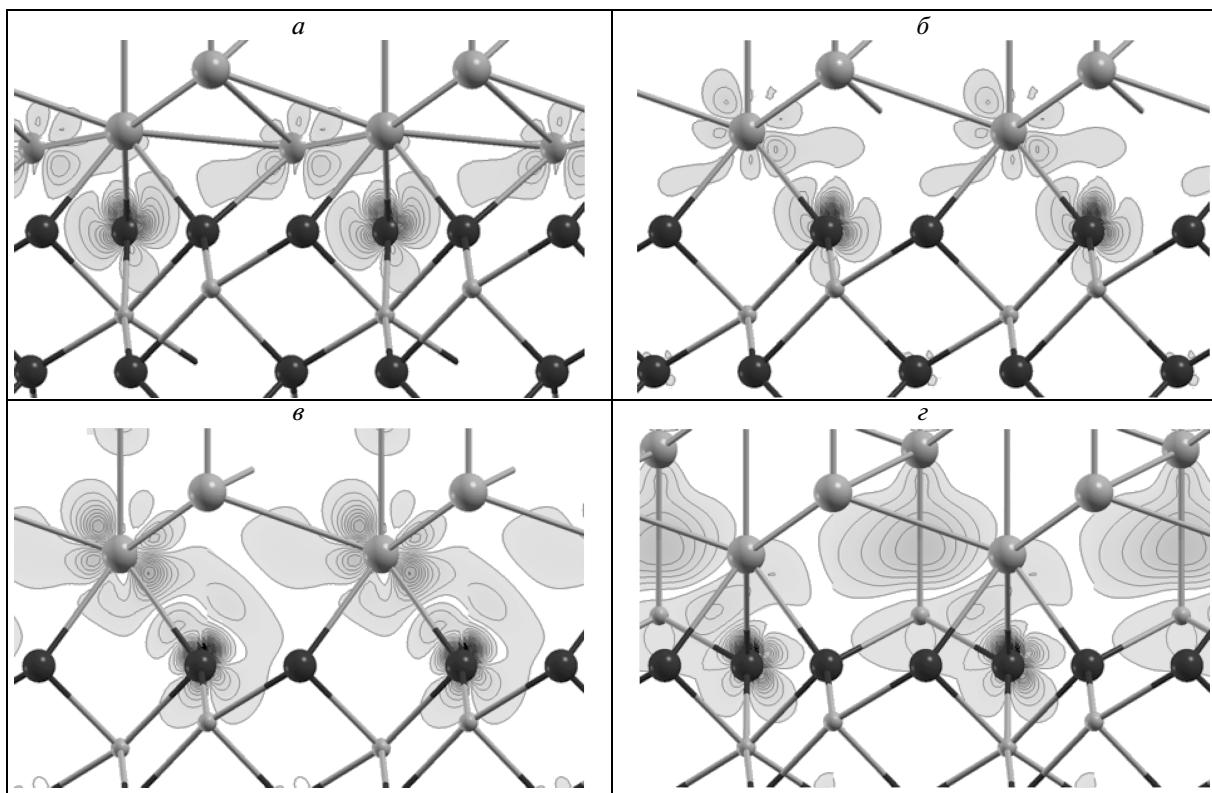
трана приходит к трем поверхностным атомам кислорода. Известно, что заряд в сферах зависит от их радиуса. Приведенные выше значения получены с использованием ковалентного радиуса кислорода.

Таким образом, именно ионная составляющая в химической связи обеспечивает сильную адгезию пленок на кислородной поверхности раздела. Отметим, что переносу заряда способствует незаполненная  $d$ -оболочка ОЦК-металлов, что позволяет значительно легче передать необходимый для ионной связи заряд, чем в случае ГЦК-металлов конца  $d$ -ряда с полностью заполненными электронными оболочками. На алюминиевом окончании границы раздела наблюдается заметное ослабление ионной связи за счет увеличения первого межслоевого расстояния в оксиде ( $\text{Al}_1\text{—O}_2$ ), а также вследствие существенного увеличения расстояния Me<sub>1</sub>—O<sub>2</sub> примерно до 1.8 Å (табл. 2). В этом случае существенную роль играет металлический тип связи между атомами ниобия и алюминия, а также поляризационное взаимодействие (рис. 3).

Изменение типа связи в зависимости от состава границы раздела можно также проиллюстрировать кривыми локальных плотностей электронных состо-

яний (ПЭС) граничных атомов. На рис. 4, 5 приведены локальные ПЭС граничных атомов Me, Al, O, которые вовлечены в образование химической связи и в окрестности которых наблюдается максимальное перераспределение заряда на границах раздела металл–оксид. Видно, что на кислородной границе раздела наблюдается сильное взаимодействие между  $d$ -орбиталями металла и  $2p$ -орбиталями кислорода (рис. 4). В этом случае имеются небольшие пики на локальных ПЭС металла в окрестности энергии -20 эВ, наведенные взаимодействием с кислородом, и кроме того, состояния граничного металла распространяются в область низких энергий до -10 эВ, что также обусловлено взаимодействием с  $2p$ -орбиталями кислорода.

Гибридизация между состояниями алюминия и металла выражена существенно меньше, поскольку атомы алюминия находятся на расстояниях более 3 Å. В целом кривые ПЭС Al и O демонстрируют замывание щели, характерной для объемного оксида, что обусловлено взаимодействием с металлом, который дает заметный вклад в интервале энергий от -4 до 4 эВ.



**Рис. 3.** Распределение разности зарядовой плотности  $\Delta\rho$  для пленок Mo на кислородном (*a, б*) и алюминиевом (*в, г*) окончаниях поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  соответственно в ямочной и  $\text{Al}_4$ -позициях. Для каждой границы раздела приведены два сечения, перпендикулярных ей и проходящих через атомы металлической пленки первого (*a, в*), второго (*б*) и третьего (*г*) слоя

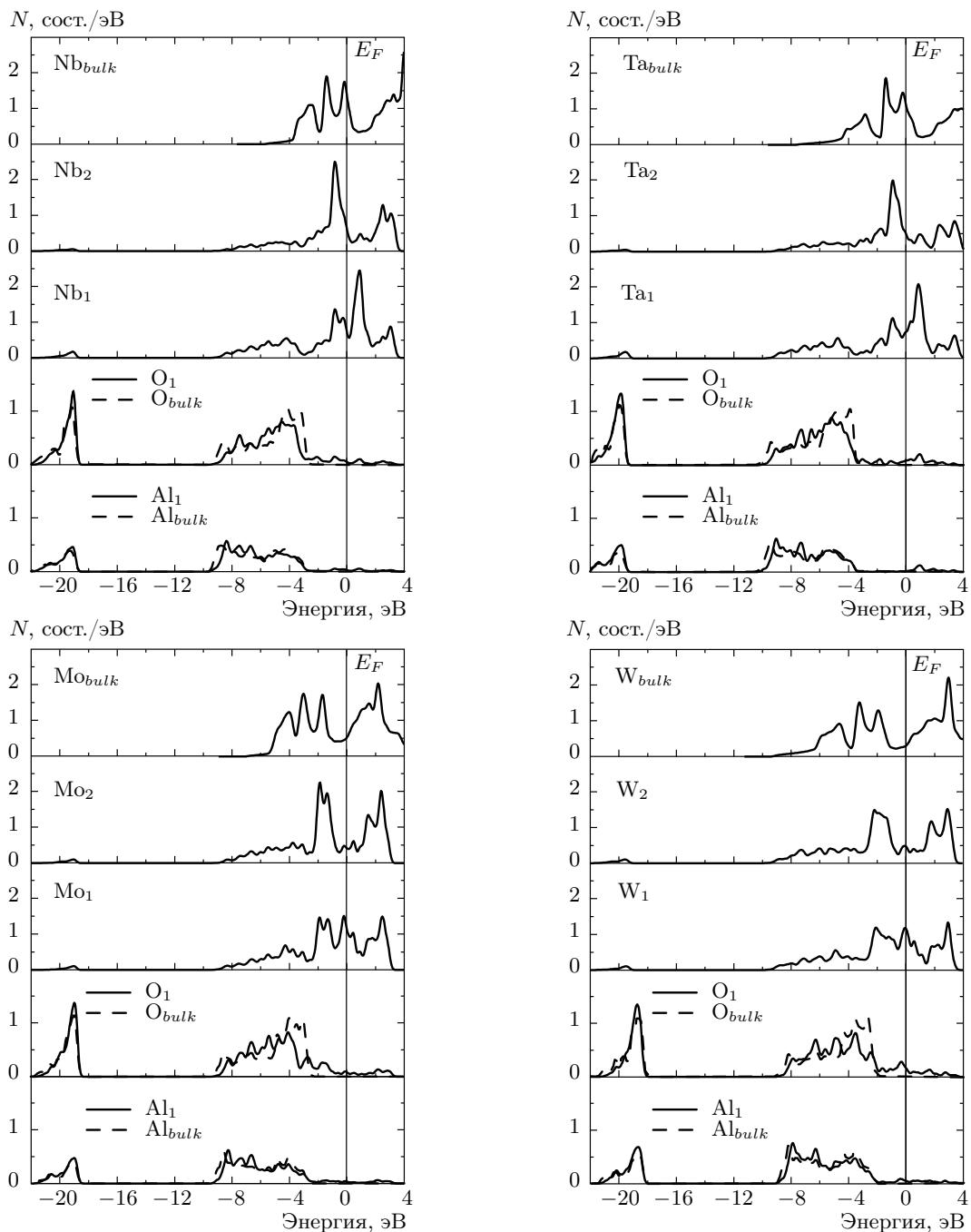
В случае алюминиевой границы раздела  $\text{Me}(111)/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Al}}$ , наряду с металлическим типом связи между алюминием и Me, наблюдается слабая ионная связь атомов металла с кислородом второго от границы раздела слоя. На рис. 5 видно, что повышается число состояний граничного алюминия вблизи энергии Ферми, тогда как взаимодействие с кислородом ослабляется, что демонстрирует уменьшение ПЭС кислорода в интервале от  $-4$  до  $4$  эВ. Последнее, в свою очередь, обуславливает уменьшение перекрывания орбиталей Me и O.

Анализ структурных параметров, распределения разности зарядовой плотности и локальных ПЭС свидетельствует о том, что увеличение энергии отрыва, полученное для границ раздела  $\text{Me}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_0$ , хорошо согласуется с изменением электронных и структурных характеристик и указывает на важность ионно-ковалентной составляющей в химической связи для сильной адгезии на металлоксидных границах раздела. Следует подчеркнуть, что в случае 3d-металлов (V, Cr) были проведены спин-поляризованные расчеты. Как и

ожидалось, для данных металлов энергии адгезии также велики (около  $10$  Дж/м<sup>2</sup>). В то же время, для пленок ванадия и хрома наблюдаются очень большие латеральные деформации, примерно 10.33 % и 14.48 %, что делает их менее привлекательными материалами вследствие плохой совместимости границ раздела. Кроме того, в пленках данных металлов наблюдаются достаточно интересные изменения магнитных характеристик, что требует дополнительных исследований, поскольку адгезия, как было показано нами в работе [32], может зависеть от магнитного состояния граничных атомов. Следует также подчеркнуть, что кислородные вакансии могут существенно влиять на химическую связь на границах раздела и приводить к заметному уменьшению адгезии [15, 18].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

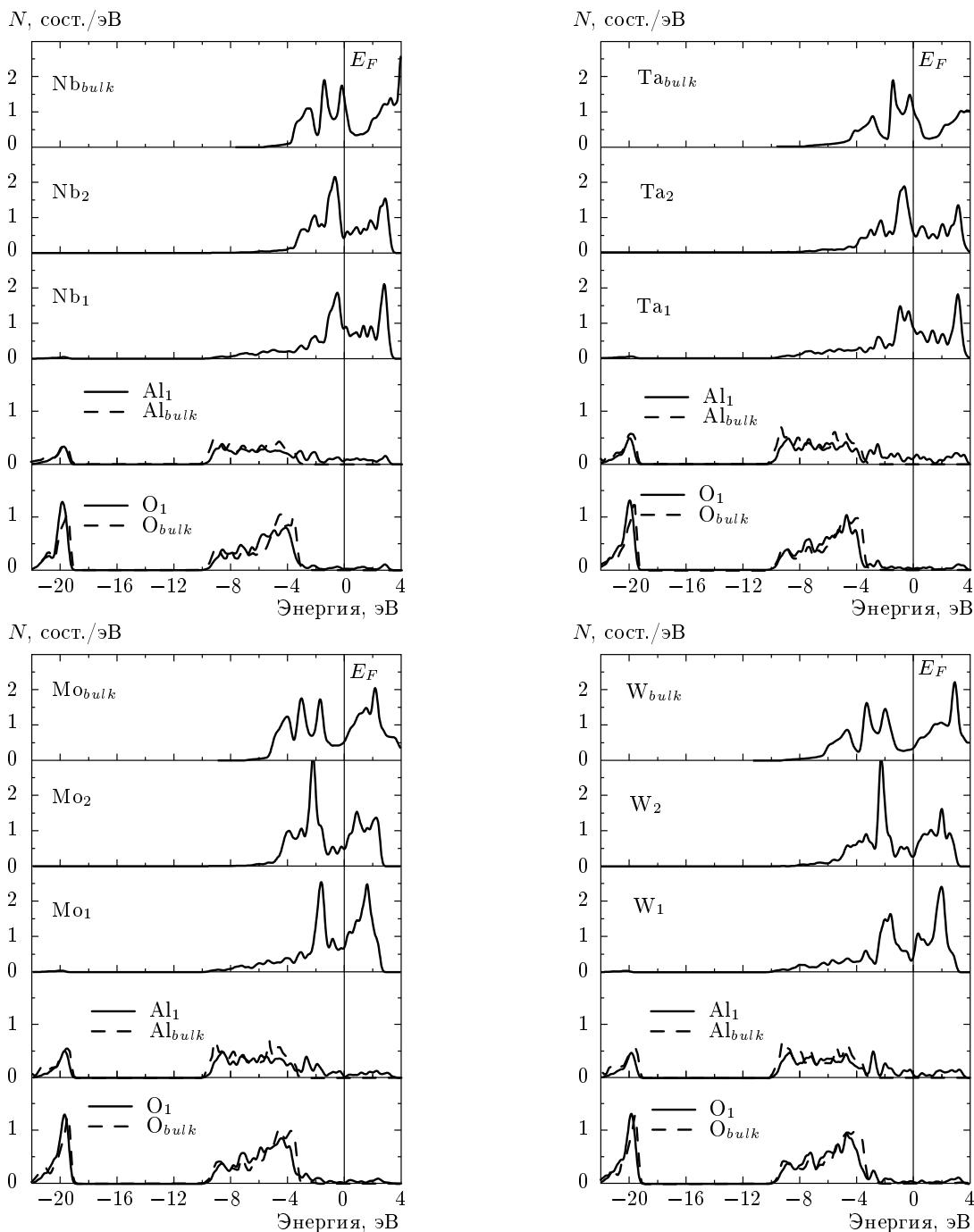
Проведено систематическое изучение *ab initio* атомной и электронной структур границ раздела между ОЦК-металлами и оксидом алюминия со



**Рис. 4.** Локальные ПЭС атомов на границе раздела  $\text{Me}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_o$ . На верхней панели приведены ПЭС металла в объеме, ниже даны локальные ПЭС атомов первого и второго слоев от границы раздела в металлической пленке и оксиде

структурой корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  с кислородным и алюминиевым окончаниями поверхности. Для границ раздела с нестехиометрической геометрией, соответствующей кислородному окончанию полярной поверхности корунда (0001), и ОЦК-металлами с

незаполненной  $d$ -оболочкой получены наибольшие значения энергии адгезии из всех рассмотренных систем. В целом, полученные значения энергии адгезии для пленок ОЦК-металлов существенно выше, чем для ГЦК-металлов, изученных ранее [18].

Рис. 5. Локальные ПЭС атомов на границе раздела  $\text{Me}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_{\text{Al}}$ 

Для всех изученных границ раздела прослеживается корреляция между электронными, геометрическими факторами и механическими свойствами. Стабильность ямочной конфигурации на кислородном окончании границы раздела обеспечивается значительной ионной составляющей в механизме связи, возникающей в результате переноса заряда от метал-

лических пленок к оксиду. Поскольку металл стремится занять позицию отсутствующего алюминия, это приводит к существенному сокращению расстояния между металлическими и кислородными слоями и способствует, в свою очередь, сильной гибридизации орбиталей металла и кислорода, что и обуславливает стабильность данной конфигурации металли-

ческих пленок на кислородной поверхности раздела. На алюминиевом окончании поверхности раздела, в результате взаимодействия с металлом, ведущего к восстановлению объемных связей в оксидае, наблюдается существенное уменьшение ионной составляющей. В этом случае, основным механизмом химической связи является гибридизация орбиталей граничных атомов металла и алюминия, причем предпочтительной оказывается конфигурация  $\text{Al}_4$ , в которой атомы металла граничного слоя находятся над атомами алюминия четвертого от поверхности слоя.

В целом проведенное исследование позволяет объяснить микроскопическую природу взаимодействия на границах раздела металл–оксид, понимание которой необходимо при решении задач повышения прочности композитных материалов и разработки покрытий с высокой адгезией.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Томского государственного университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00523-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Kruse, M. W. Finnis, V. Milman et al., *J. Amer. Ceram. Soc.* **77**, 431 (1994).
2. M. W. Finnis, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 5811 (1996).
3. C. Kruse, M. W. Finnis, J. S. Lin et al., *Phil. Mag.* **73**, 377 (1996).
4. G. L. Zhao, J. R. Smith, J. Raynolds, and D. J. Srolovitz, *Interface Sci.* **3**, 289 (1996).
5. I. Batirev, A. Alavi, and M. Finnis, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1510 (1999).
6. I. Batirev, A. Alavi, and M. Finnis, *Phys. Rev. B* **62**, 4698 (2000).
7. W. Zhang and J. R. Smith, *Phys. Rev. B* **61**, 16883 (2000).
8. C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Shulz, and M. P. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 799 (1999).
9. W. Zhang and J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3225 (2000).
10. I. G. Batirev and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **64**, 033410 (2001).
11. W. Zhang, J. R. Smith, and A. G. Evans, *Acta Mater.* **50**, 3816 (2002).
12. Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, B. Herschend, K. Hermansson, and P. W. M. Jacobs, *Surf. Sci.* **513**, 343 (2002).
13. J. Feng, W. Zhang, and W. Jiang, *Phys. Rev. B* **72**, 115423 (2005).
14. С. В. Еремеев, Л. Ю. Немирович-Данченко, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **50**, 523 (2008).
15. S. V. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker, and S. E. Kulkova, *Physica B* **404**, 2065 (2009).
16. J. I. Beltrán and M. C. Muñoz, *Phys. Rev. B* **78**, 245417 (2008).
17. D. J. Siegel, L. G. Hector Jr., and J. Adams, *Phys. Rev. B* **67**, 092105 (2003).
18. С. Е. Кулькова, С. В. Еремеев, S. Hocker, and S. Schmauder, *ФТТ* **52**, 2421 (2010).
19. P. M. Reimer, H. Zabel, C. P. Flynn, and J. A. Dura, *Phys. Rev. B* **45**, 11426 (1992).
20. A. Gibaud, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, R. C. C. Ward, and M. R. Wells, *Phys. Rev. B* **48**, 14463 (1993).
21. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
22. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
23. G. Kresse and J. Furthmüller, *J. Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
24. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
25. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
26. G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
27. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
28. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
29. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
30. С. Е. Кулькова, Л. Ю. Загорская, И. Р. Шein, *Изв. Вузов. Физика* **48** № 11, 20 (2005).
31. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
32. S. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker, and S. Kulkova, *Surf. Sci.* **603**, 2218 (2009).