

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ 3d- И 4d-МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ (0001) КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

A. V. Бакулин^a, С. Е. Кулькова^{a,b*}

^aИнститут физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Томск, Россия

^bНациональный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 9 февраля 2013 г.

Методами теории функционала плотности проведено теоретическое изучение взаимодействия 3d- и 4d-металлов с поверхностью (0001) карбида вольфрама в зависимости от того, чем оканчивается поверхность и где расположен адсорбат. Определены наиболее стабильные позиции адсорбции металлов на поверхности. Показано, что энергия связи d-металлов с поверхностью больше в случае, когда она оканчивается углеродом, что объясняется преобладающим ионно-ковалентным вкладом в химическую связь на границе раздела, причем ионность связи обусловлена зарядовым переносом от металлов к электроотрицательному углероду. Проведенный анализ электронных и структурных характеристик позволил выявить факторы, влияющие на энергетику связи на границе раздела металл–карбид в зависимости от заполнения электронами d-оболочки металла.

DOI: 10.7868/S0044451013080129

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерфейсы между металлами и керамическими материалами играют важную роль как при производстве современных материалов, так и во многих технологических применениях. В частности они используются в микроэлектронике, лазерной оптике, в химической промышленности (в гетерогенном катализе), в сенсорных технологиях, на их основе разрабатываются магнитные записывающие головки. В то же время керамические покрытия служат термическими барьерами или естественными антикоррозийными покрытиями при производстве различных приборов для энергетики. Теоретические исследования механизмов взаимодействия на границах раздела металл–керамика требуют больших компьютерных ресурсов, поскольку необходимо рассматривать различные конфигурации металлических пленок на поверхности керамики в зависимости от ее ориентации и окончания для определения наиболее стабильных интерфейсов. Получение эксперименталь-

ной информации еще более осложнено в силу непрямых методик изучения интерфейсных свойств. Это препятствует разработке адекватной модели, которая смогла бы достаточно корректно предсказывать фундаментальные интерфейсные параметры.

Одной из таких ключевых величин для предсказания механических свойств интерфейсов является идеальная энергия адгезии или работа отрыва [1]. Она определяется как энергия, которую необходимо затратить для разделения интерфейса на две свободных поверхности. При этом не учитываются как пластические, так и диффузионные процессы. Энергия адгезии может быть определена через поверхностные энергии контактирующих материалов и их интерфейсную энергию. В теоретических подходах используется другое определение, когда идеальная энергия адгезии выражается через полные энергии двух изолированных материалов и системы с интерфейсом [1].

Хотя в последние годы усилия теоретиков были направлены на изучение механизмов связи на границах раздела, в большинстве работ в основном изучались интерфейсы между металлами и оксидами. В значительно меньшей степени исследовалась

*E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

адгезия на границах раздела металл–карбид и металл–нитрид [2–6]. Для теоретического изучения адгезии на границах раздела интенсивно используются методы теории функционала плотности [7]. Такие теоретические исследования позволяют достичь понимания механизмов химической связи на границах раздела и ее зависимости от химического состава интерфейсных слоев и структурных дефектов.

В то же время, чтобы контролировать адгезию на границах раздела, очень важно не только знать ее изменение в зависимости от морфологии и состава контактирующих поверхностей, но и понимать основные факторы, способствующие ее повышению или понижению. Некоторые важные корреляции, которые были обнаружены при экспериментальных исследованиях границ раздела металл–оксид, обсуждаются в работе [1]. Известно, что экспериментальная информация об адгезии получается из измерения контактного угла между каплей одного материала и поверхностью другого: меньшее значение контактного угла соответствует большей смачиваемости, т. е. большей адгезии. В частности было замечено, что смачиваемость увеличивалась для тех металлов, которые имеют сродство к кислороду. Была отмечена корреляция между энергией образования оксида и его смачиваемостью жидким металлом.

В одной из первых теоретических работ [8] отмечалось, что небольшое значение энергии адгезии для интерфейса Ag/MgO может быть объяснено как большим значением длины связи Ag–O, так и небольшим значением плотности электронных состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$. В работе [9] для того же интерфейса было получено меньшее (на 0.15 Å) значение интерфейсного расстояния, что привело к возрастанию энергии адгезии на 0.2 Дж/м². В работе [8] было замечено, что для системы Ti/MgO энергия адгезии больше на 0.6 Дж/м², что могло быть связано с разницей в заполнении d -оболочки металла. Уменьшение числа d -электронов в случае титана привело к сдвигу плотности электронных состояний к уровню Ферми и к увеличению $N(E_F)$ по сравнению с аналогичной величиной для Ag/MgO. В то же время меньшее по сравнению с Ag/MgO значение адгезии на интерфейсе Al/MgO [9] объяснялось меньшей энергией гибридизации. Отметим также, что в обеих работах [8, 9] было установлено, что все металлы предпочитали находиться над атомами кислорода поверхности, при этом наблюдалось перераспределение зарядовой плотности от металла к кислороду.

Расчеты одного монослоя Nb на поверхности Al₂O₃(0001) [10, 11] обнаружили корреляцию между

увеличением энергии адгезии, уменьшением интерфейсного расстояния и увеличением ионности связи в случае, если оксид оканчивается кислородом по сравнению со случаем его окончания металлом. В работе [12] с помощью Малликен-анализа было показано, что для кислородного интерфейса характерна высокая степень ионности, что и обуславливает большое значение энергии связи ниobia с оксидной подложкой. Анализ ряда факторов, влияющих на повышение или понижение адгезии на интерфейсе металл–оксид, проводился также в наших работах [13–15]. Энергетика связи металлических адсорбатов на поверхности может влиять на механизмы роста металлических кластеров, а также определять диффузию металлических атомов в подложку, что обуславливает, в частности, деградацию металлических катализаторов. На последний процесс могут существенным образом влиять имеющиеся в подложке структурные дефекты.

Таким образом, для объяснения особенностей взаимодействия d -металлов с керамическими поверхностями необходимы систематические теоретические исследования атомной и электронной структур поверхности керамических материалов и адсорбции металлов в зависимости от их положения на поверхности и концентрации. Поскольку понимание механизмов связи одиночных атомов и металлического монослоя с поверхностью имеет также определяющее значение для описания начальной стадии формирования границ раздела металл–керамика, целью настоящей работы являлось систематическое изучение взаимодействия 3 d - и 4 d -металлических адсорбатов с поверхностью карбида вольфрама WC(0001) в зависимости от ее окончания, а также определение основных структурных и электронных факторов, ответственных за связь между атомом и подложкой.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Атомная и электронная структуры границ раздела металл–карбид рассчитывались методом проекционных присоединенных волн (projector augmented wave, PAW) [16], реализованным в программном коде VASP [17–20]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation, GGA) [21]. Поскольку при изучении адсорбции металлов на поверхности керамики наблюдается сильная перестройка атомной структуры приповерхностных слоев, в теоретических расчетах

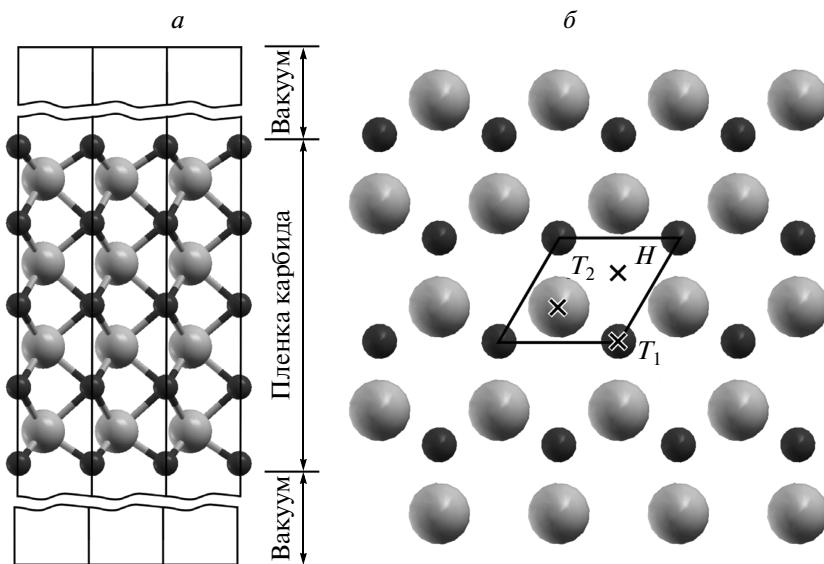


Рис. 1. Модель для расчета атомной структуры поверхности: *а* — поверхность WC^{C} с углеродным окончанием; *б* — позиции адсорбции *d*-металлов. Крестами отмечены вершинные позиции над атомами поверхностного слоя (T_1), позиции над атомами подповерхностного слоя (T_2) и ямочные позиции (H)

релаксации поверхности под действием адсорбатов необходимо использовать оптимальное количество атомных слоев в подложке.

Модель, используемая для расчета поверхности карбида вольфрама, представлена на рис. 1 a . Поверхность $\text{WC}(0001)$ моделировалась симметричными девяностолистными пленками, разделенными промежутками вакуума толщины 10 Å. Такое количество атомных слоев достаточно для корректного описания релаксации поверхности [4]. Положения атомов трех внутренних атомных слоев фиксировались при объемных значениях, тогда как положения атомов остальных слоев релаксировались как в направлении, перпендикулярном поверхности, так и в плоскости поверхности. Оптимизация структур проводилась до достижения сил 0.025 эВ/Å на атомах поверхностных слоев.

Релаксация поверхности рассчитывалась как $\Delta d_{ij} = (d_{ij} - d_0)/d_0$, где d_{ij} — расстояние между атомными слоями i и j поверхности карбида, а d_0 — межплоскостное расстояние в объемном карбиде. Отметим, что для обоих окончаний поверхности $\text{WC}(0001)$ обнаруживается осцилляционное поведение межслоевых расстояний в поверхностных слоях. В целом сжатие первого межслоевого расстояния, $\Delta d_{12} = -22.70\%$ ($\Delta d_{23} = 6.28\%$, $\Delta d_{34} = -3.14\%$), для углеродного окончания поверхности существенно больше, чем в случае ее окончания вольфрамом,

$\Delta d_{12} = -5.10\%$ ($\Delta d_{23} = 1.12\%$, $\Delta d_{34} = -0.72\%$). Увеличение числа атомных слоев в пленке карбида не приводит к существенным изменениям как релаксации поверхности, так и ее энергии.

Энергия обрезания кинетической энергии была равна 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по специальной Г-центрированной сетке $8 \times 8 \times 1$ k -точек. Полная энергия рассчитывалась с точностью до 10^{-5} эВ. Взаимодействие металлов с карбилем рассматривалось на подложке как (1×1) , так и (2×2) . В последнем случае полностью исключалось взаимодействие между адатомами на поверхности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные и электронные свойства объемного карбида вольфрама

Известно, что наиболее стабильная фаза WC имеет гексагональную структуру с чередованием атомных слоев углерода и вольфрама вдоль направления [0001]. Использование PAW-метода и интегрирования по 50 k -точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна позволило получить следующие равновесные параметры для объемного WC: $a = 2.917$ Å, $c = 2.859$ Å ($a = 2.91$ Å, $c = 2.84$ Å — экспериментальные значения [22]). Рассчитанное значение энергии связи (16.61 эВ) хорошо согласуется с экс-

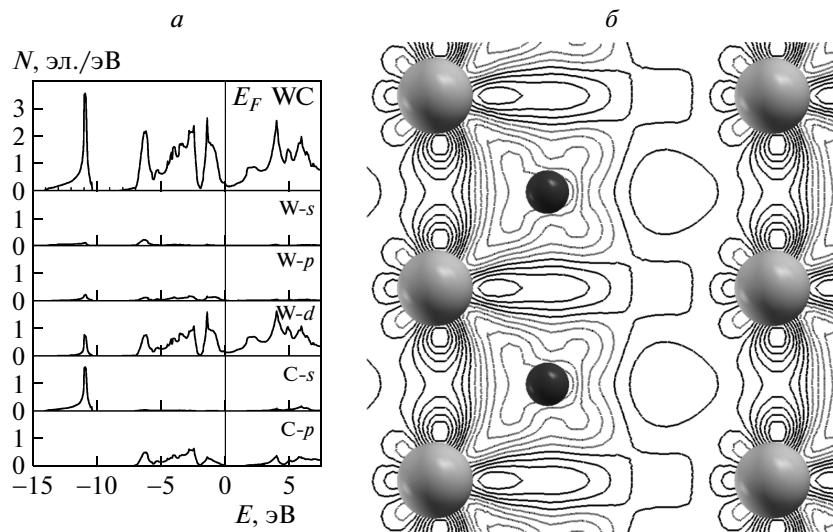


Рис. 2. *a)* Полная (верхняя кривая) и парциальные плотности электронных состояний; *б)* распределение разности зарядовой плотности ($\Delta\rho = \rho_W + \rho_C - \rho_{WC}$) в объемном образце WC

периметральным значением 16.7 эВ [4]. Отметим, что использование GGA-приближения для обменно-корреляционного функционала по сравнению с приближением локальной плотности позволяет более корректно воспроизвести в расчете параметры кристаллической структуры, которые занижены в последнем случае.

Поскольку электронная структура карбида вольфрама неоднократно анализировалась в литературе (см., например, работы [4, 23] и ссылки в них), мы не будем останавливаться на этом вопросе подробно. Заметим, что в целом результаты расчета электронных характеристик хорошо согласуются с полученными ранее [4]. Необходимо также отметить, что химическая связь в объемном карбиде вольфрама характеризуется комбинацией металлической и ионно-ковалентной связей. Металлический характер химической связи связан с частичной заполненностью \$d\$-орбиталей вольфрама, ионность связи обусловлена зарядовым переносом (примерно 1.3 электрона) от вольфрама к углероду, что согласуется с результатами работы [23], а ковалентность связи обусловлена гибридизацией \$d\$-орбиталей вольфрама с \$p\$-орбиталями углерода, что наглядно видно из рис. 2 a . Парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) \$d\$- и \$p\$-зон данных элементов находятся при одних и тех же энергиях и похожи по форме. Из рис. 2 b , на котором приведено распределение разности зарядовой плотности, видно, что вокруг углерода наблюдается аккумуляция

электронного заряда, тогда как область, из которой уходит заряд, находится около вольфрама.

3.2. Энергия связи \$d\$-металлов с WC(0001)

Поскольку полярная поверхность WC(0001) может оканчиваться как металлом, так и углеродом, адсорбция 3\$d\$- и 4\$d\$-металлов изучалась на обоих окончаниях данной поверхности в следующих позициях: в вершинных позициях над атомами поверхностного слоя (\$T_1\$), в позициях над атомами подповерхностного слоя (\$T_2\$), а также в ямочной позиции \$H\$. Эти позиции показаны на рис. 1 b . Энергия связи \$d\$-металлов с поверхностью карбида вычислялась по формуле

$$E_b = -\frac{1}{2}(E_{\text{Me}-\text{carbide}} - E_{\text{carbide}} - 2E_{\text{Me}}), \quad (1)$$

где \$E_{\text{Me}-\text{carbide}}\$ и \$E_{\text{carbide}}\$ — соответственно полные энергии системы с адсорбированным металлом и чистой поверхности, \$E_{\text{Me}}\$ — энергия изолированного атома. Множитель 1/2 отражает тот факт, что в ячейке имеются две поверхности, на каждой из которых находится по одному атому металла (множитель два в скобках).

На рис. 3 приведены зависимости энергии связи металлов от заполнения электронами их \$d\$-оболочки и окончания поверхности WC(0001)-(1×1). Необходимо отметить, что поскольку значения энергии связи, полученные на поверхности WC(0001)-(2×2),

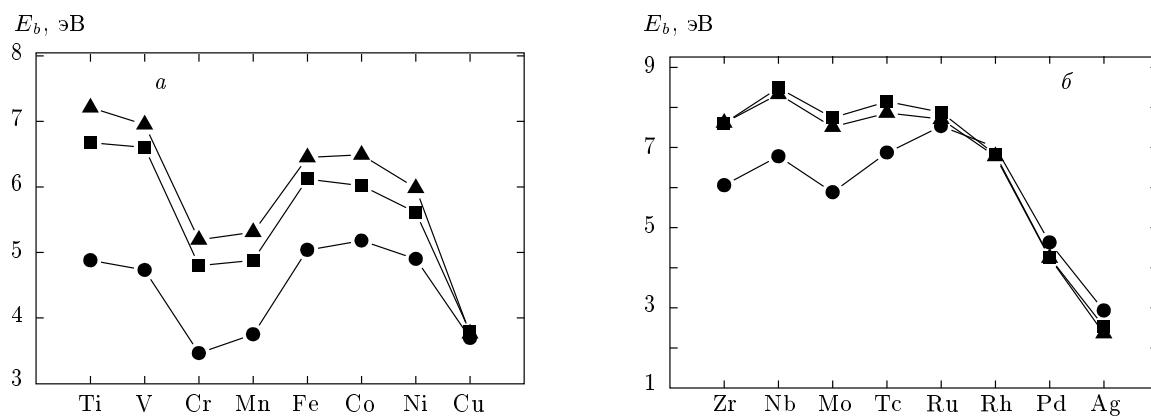


Рис. 3. Зависимости энергии связи от заполнения электронами d -оболочки в ряду 3d-металлов (а) и 4d-металлов (б) для наиболее стабильных позиций металлов на поверхности WC(0001)-(1×1): • — $T_2(WC^W)$; ■ — $T_2(WC^C)$; ▲ — $H(WC^C)$

лишь примерно на 1 эВ больше, а наиболее предпочтительные конфигурации для металлических атомов остаются такими же, как на поверхности (1×1) , в дальнейшем, в основном, будут обсуждаться результаты, полученные для поверхности (1×1) .

Наибольшие энергии связи 3d-металлов были получены на углеродном окончании поверхности WC^C . В случае адсорбции 3d-металлов наиболее стабильной является H -позиция, тогда как для 4d-металлов значения энергии связи в T_2 -позиции незначительно превышают соответствующие значения в H -позиции. Как видно из рис. 3а, большие значения энергии связи соответствуют элементам начала 3d-периода (Ti и V), но энергия связи уменьшается для Cr и Mn и достигает максимального значения при продвижении по 3d-ряду для Co, затем снова уменьшается для элементов конца периода. Такая же тенденция обнаружена и на вольфрамовом окончании поверхности (WC^W), однако в этом случае наиболее стабильной является T_2 -позиция, когда металлы находятся над углеродом подповерхностного слоя. Отметим, что последующие расчеты адгезии металлических пленок подтвердили, что именно данная конфигурация (T_2) является наиболее стабильной на металлическом окончании поверхности карбида. Значения энергии связи металлов в вершинной T_1 -позиции для обоих окончаний поверхности ниже на 1.0–1.5 эВ, чем для других позиций. Например, в случае адсорбции Fe на углеродном окончании поверхности WC^C были получены значения E_b , равные 4.97, 6.12 и 6.45 эВ соответственно для T_1 -, T_2 - и H -позиций.

В ряду 4d-металлов зависимость энергии связи

от заполнения электронами d -оболочки претерпевает большие изменения (рис. 3б). Как на углеродном, так и на металлическом окончании поверхности энергия связи металлов конца периода меньше, чем для других 4d-металлов. Кроме того, в отличие от 3d-металлов, понижение энергии связи для Mo, изоэлектронного Cr, выражено в меньшей степени. На металлическом окончании поверхности наибольшие энергии связи соответствуют Ru. Более того, начиная с Rh, значения энергии связи металлов конца периода на поверхности WC^W превышают соответствующие значения E_b на WC^C . Необходимо отметить, что существует проблема оценки энергии основных состояний изолированных атомов переходных металлов; особенно она актуальна для металлов начала ряда. Так, рассчитанные основные состояния для Ti и V имеют электронные конфигурации соответственно $3d^34s$ (a^5F) и $3d^44s$ (a^6D), в то время как правильными конфигурациями для основных состояний этих элементов являются $3d^24s^2$ (a^3F) и $3d^34s^2$ (a^4F), а теоретические значения соответствуют возбужденным состояниям атомов. Для того чтобы избежать заметного завышения энергии адсорбции для элементов начала периодов, рассчитанные значения E_{Me} в формуле (1) были скорректированы на величину экспериментального значения энергии возбужденного состояния 0.81 (0.60) эВ для Ti (Zr) и 0.26 (0.14) эВ для V (Nb) [24].

3.3. Структурные факторы

Проанализируем изменения некоторых структурных факторов при адсорбции металлов на поверхности карбида вольфрама. В этой связи наиболь-

ший интерес представляют интерфейсное расстояние между адсорбатом и поверхностью (d_z) и релаксация поверхности (Δd_{ij}). Как было показано выше, при релаксации чистая поверхность карбида испытывает знакопеременную релаксацию, при этом существенно уменьшается расстояние d_{12} между поверхностным и подповерхностным слоями карбида. В то же время под воздействием адсорбатов могут восстанавливаться объемные значения первых межплоскостных расстояний [13, 25]. Из таблицы видно, что в результате адсорбции $3d$ -металлов на поверхности WC^W величина d_{12} становится на 3–6 % больше, чем в объеме, достигая максимального значения для Fe. Адсорбция металлов на углеродном окончании поверхности также приводит к смене типа релаксации, при этом d_{12} увеличивается более чем на 15–30 %. Изменение релаксации поверхности обусловлено перестройкой химических связей в карбиде и наличием сильного взаимодействия металл–карбид на границе раздела.

При заполнении d -оболочки в ряду $3d$ -металлов расстояние d_z от адсорбатов до поверхности WC^W изменяется в пределах от 1.86 до 2.38 Å; при этом минимальные значения d_z на металлическом окончании поверхности соответствуют Fe, Co и Ni. Интерфейсное расстояние на поверхности WC^C практически в два раза меньше по сравнению со значениями для WC^W , что коррелирует с увеличением энергии связи $3d$ -металлов на углеродном окончании поверхности. Отметим, что интерфейсное расстояние существенно увеличивается при адсорбции металлов в менее стабильных позициях. Аналогичным образом меняются структурные характеристики при адсорбции $4d$ -металлов: как на углеродном, так и на металлическом окончании интерфейсное расстояние минимально для элементов середины $4d$ -периода и увеличивается для металлов в начале и конце периодов. Например, значения 1.14 (1.12) Å и 2.00 (2.01) Å были получены для Ru (Rh) соответственно на поверхностях WC^C и WC^W .

3.4. Плотности электронных состояний

Механизмы химической связи d -металлов с обоими окончаниями поверхности $WC(0001)$ можно объяснить из анализа ряда электронных характеристик. При адсорбции титана в T_2 -позиции на WC^W на поверхностной ПЭС (рис. 4a) наблюдается пик на уровне Ферми E_F , который практически полностью обусловлен вкладами титана (рис. 4b), поскольку вклад состояний поверхностного вольфрама (рис. 4c) существенно меньше. Плотность состо-

яний на уровне Ферми, $N(E_F)$, уменьшается при заполнении электронами d -оболочки металлов, поскольку часть электронных состояний смещается под уровень Ферми, что также наглядно демонстрируют локальные ПЭС металлов (рис. 4b). Видно, что центр тяжести занятой части валентной $3d$ -зоны смещается от –0.9 эВ (Ti) до –2.5 эВ (Cu). Углеродная зона практически не изменяется при адсорбции $3d$ -металлов на металлическом окончании поверхности: наблюдается лишь небольшая плотность состояний на уровне Ферми, индуцированная взаимодействием с металлом. Поскольку на вольфрамовом окончании поверхности преобладающим является металлический тип связи, на парциальных ПЭС $3d$ -металлов обнаруживаются пики в тех же энергетических интервалах, что и для вольфрама (рис. 4c). В то же время на кривых ПЭС вольфрама присутствуют пики при энергиях –11 эВ, которые индуцированы взаимодействием вольфрама с углеродом в карбиде. Данные особенности отсутствуют на ПЭС адсорбируемых металлов. Усиление связи Fe с металлическим окончанием поверхности WC^W по сравнению с Mn и Cr может быть объяснено появлением состояний со спином «вниз» на уровне Ферми. Более того, у Co, обладающего максимальной энергией связи на металлическом окончании поверхности, состояния со спином «вниз» практически полностью участвуют в образовании связи с вольфрамом. Металлическое взаимодействие уменьшается при адсорбции меди, у которой полностью заполнена d -зона.

Структура ПЭС более сильно изменяется вследствие взаимодействия металл–углерод на поверхности WC^C . В частности, на кривых ПЭС адсорбатов (рис. 5b) видно, что электронные состояния распространяются примерно до –12 эВ, что обусловлено сильной гибридизацией d -орбиталей металла и $2s$ -состояний углерода. Также сильнее изменяется валентная зона углерода, вовлеченная во взаимодействие как с $3d$ -металлами, так и с подповерхностным вольфрамом. Следует отметить, что при адсорбции в наиболее стабильной ямочной H -позиции $3d$ -металлы взаимодействуют также с подповерхностным вольфрамом, что отражается на изменении его локальной ПЭС вблизи энергии Ферми. Фактически, как и на кривых ПЭС металлов, формируется небольшой пик, который при заполнении электронами d -оболочки смещается под уровень Ферми.

В целом ПЭС $4d$ -металлов ведут себя аналогично, поэтому мы их не приводим. Характерно, что для локальных ПЭС практически всех $4d$ -металлов характерно относительно высокое значение $N(E_F)$.

Таблица. Изменение интерфейсного расстояния d_z и релаксации первого межслоевого расстояния Δd_{12} при адсорбции 3d-металлов на поверхности WC(0001)-(1 × 1)

Интерфейс, позиция	Me								
		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Me/WC ^W (0001), T_2	d_z , Å	2.38	2.14	2.14	2.21	1.86	1.87	1.87	2.07
	Δd_{12} , %	2.94	4.72	3.66	2.94	6.39	4.75	3.85	2.39
Me/WC ^C (0001), H	d_z , Å	1.19	1.05	1.03	0.93	0.85	0.70	0.90	1.13
	Δd_{12} , %	20.22	24.02	25.33	27.02	27.41	32.09	20.28	15.95

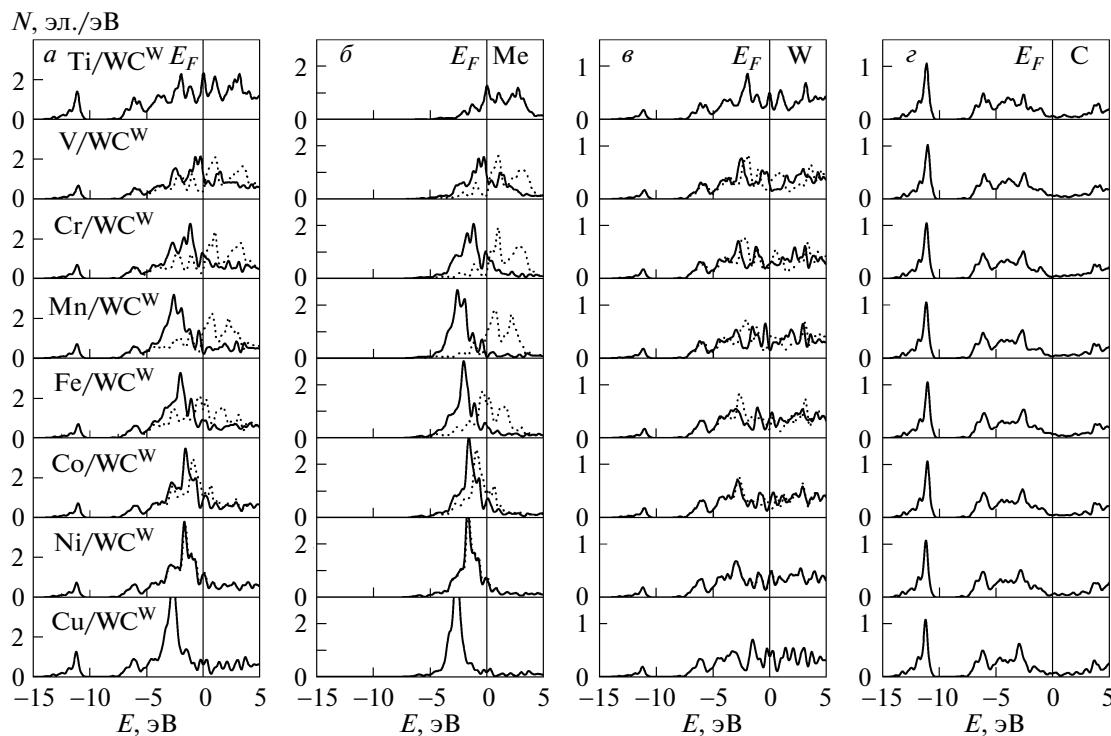


Рис. 4. Плотности электронных состояний для систем с металлом в наиболее стабильной T_2 -позиции на границе раздела Me/WC^W: *a* — поверхностная ПЭС системы с адсорбатом; *b* — локальные ПЭС 3d-металлов; *в* и *г* — локальные ПЭС вольфрама и углерода первых поверхностных слоев. Сплошные и пунктирные кривые соответствуют состояниям со спином «вверх» и «вниз»

Несмотря на то что в T_2 -позиции на углеродном окончании поверхности адсорбаты преимущественно взаимодействуют с вольфрамом подповерхностного слоя, на локальных ПЭС металлов имеются состояния в районе -11 эВ, обусловленные взаимодействием с углеродом. Отметим также, что локальные ПЭС металлов в случае поверхности (2×2) имеют отмеченные выше характерные особенности, но меньшую ширину валентной зоны.

3.5. Распределение зарядовой плотности

Дополнительную информацию о механизмах взаимодействия металл–карбид можно получить из анализа распределения разности зарядовой плотности, которая вычислялась по формуле

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{\text{Me}} + \rho_{\text{carbide}} - \rho_{\text{Me-carbide}}, \quad (2)$$

где ρ_{Me} и ρ_{carbide} — зарядовые плотности соответственно изолированного атома и поверхности,

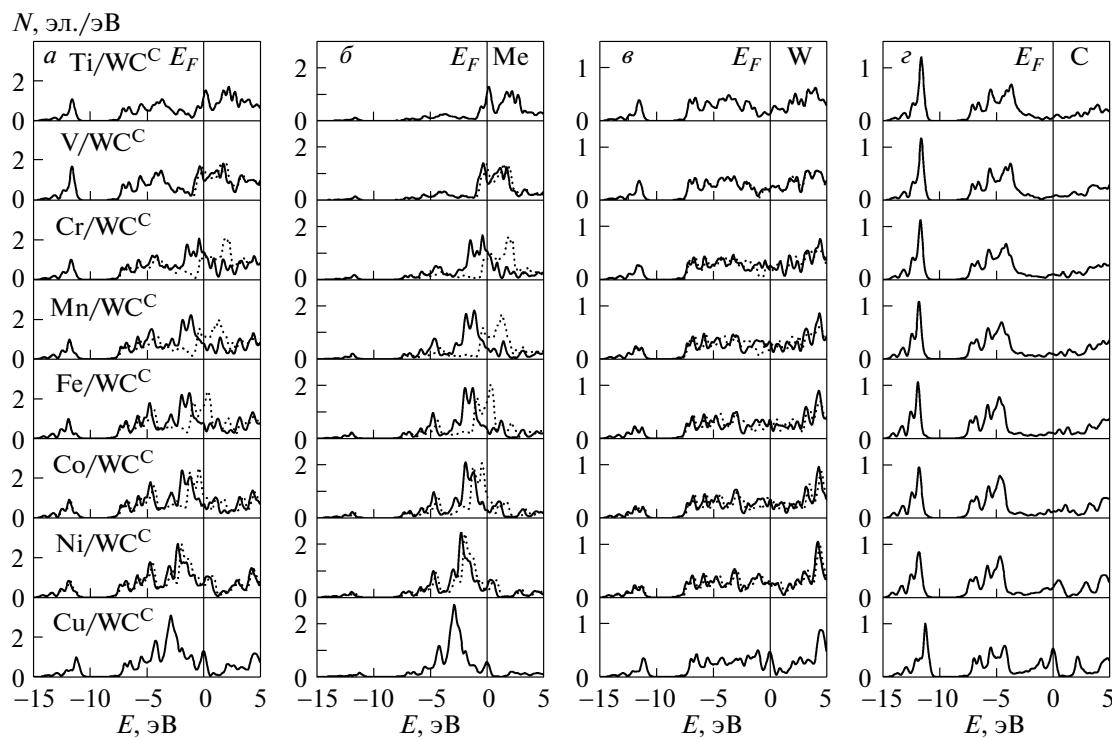


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для наиболее стабильной H -позиции на границе раздела $\text{Me}/\text{WC}^{\text{C}}$

$\rho_{\text{Me}-\text{carbide}}$ — полная зарядовая плотность системы адатом—подложка. Как видно из рис. 6, при адсорбции $3d$ -металлов на вольфрамовом окончании поверхности $\text{WC}(0001)-(1 \times 1)$ электронный заряд концентрируется на связи металл—вольфрам, тогда как на связи вольфрам—углерод наблюдается область опустошения заряда. Отметим, что отрицательные значения $\Delta\rho$ на рис. 6 соответствуют аккумуляции электронного заряда. Таким образом, ионность связи в карбиде вольфрама понижается вследствие взаимодействия поверхностных атомов вольфрама с металлическим адсорбатом. Как видно из рис. 6, подобное поведение свойственно распределениям $\Delta\rho$ практически для всех $3d$ -металлов, однако плотность изолиний уменьшается для элементов конца периода. Необходимо заметить, что понижение ионности связи в карбиде выражено существенно меньше в случае металлического окончания поверхности, чем для углеродного окончания. Например, в случае адсорбции кобальта на WC^{W} перенос заряда в поверхностных слоях уменьшается лишь на 0.1 электрона, тогда как на WC^{C} — на 0.2 электрона. Кроме того, при адсорбции d -металлов на WC^{W} элементы начала периода ведут себя как доноры, отдавая небольшой заряд подложке, тогда как более электроотрица-

тельные металлы конца периода выступают в роли акцепторов.

При адсорбции металлов на углеродном окончании поверхности наблюдается аккумуляция отрицательного заряда вокруг поверхностного углерода (см. рис. 6), а область опустошения заряда имеется вблизи $3d$ -металла. В этом случае возмущение зарядовой плотности распространяется сильнее в глубь карбида. Из рис. 6 наглядно видно, что связь между углеродом поверхностного слоя и вольфрамом подповерхностного слоя уменьшается, поскольку на этой связи имеется область опустошения заряда, тогда как на связи вольфрама и углерода подповерхностных слоев, наоборот, наблюдается аккумуляция заряда, характерная для ионно-ковалентной связи. Необходимо отметить, что в случае карбидной поверхности (без адсорбата) вследствие обрыва связей на углероде аккумулируется существенно меньший заряд (примерно на 0.5 электрона), чем в объеме. При адсорбции на WC^{C} все металлы отдают заряд подложке. Оценка зарядового переноса по методу Бадера [24, 26, 27] показала, что он составляет 0.4–0.8 электрона для $3d$ -металлов и уменьшается к концу ряда.

При адсорбции $4d$ -металлов на поверхности

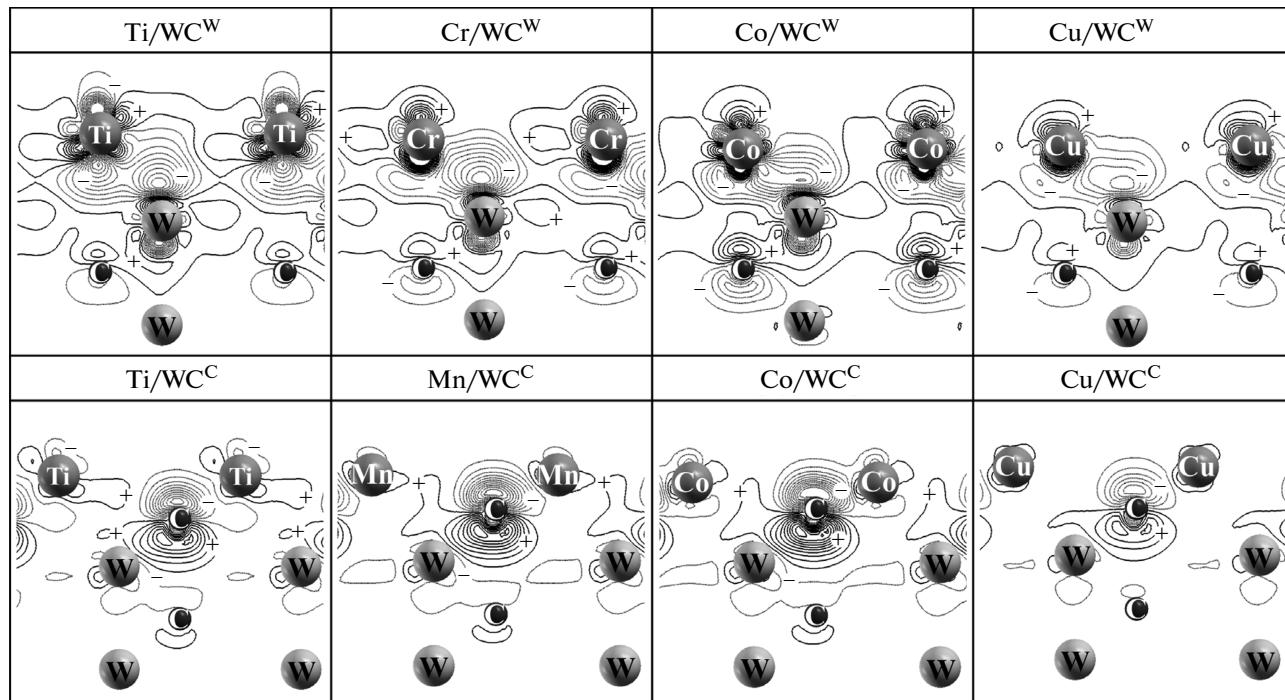


Рис. 6. Распределения разности зарядовой плотности $\Delta\rho$ для ряда 3d-адсорбатов в T_2 -позиции на поверхности $WC^W(0001)$ - (1×1) и в H -позиции на поверхности $WC^C(0001)$ - (1×1) . Показано сечение в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей через адатом и углерод (вольфрам) поверхностных слоев. Расстояния между изолиниями равны 0.02 эл./ \AA^3 для интерфейсов Me/WC^C и 0.005 эл./ \AA^3 для Me/WC^W . Отрицательным и положительным значениям $\Delta\rho$ соответствуют пунктирные и сплошные линии

WC(0001)- (1×1) распределения разности зарядовой плотности имеют практически подобный вид, поэтому мы приводим на рис. 7 распределения $\Delta\rho$ для Mo и Ru. Видно, что, как и в случае 3d-металлов, аккумуляция отрицательного электронного заряда около углерода свидетельствует о доминирующем характере ионно-ковалентного вклада в механизм связи 4d-металлов на углеродном окончании поверхности. В то же время на поверхности WC^W наблюдается сильная гибридизация орбиталей металла с вольфрамом подложки. Распределение разности зарядовой плотности в этом случае имеет вид, типичный для металлической связи, причем для Mo, в отличие от Ru, максимум $\Delta\rho$ наблюдается не на связи Me-W, а несколько сдвинут. С обоими атомами подложки (поверхностным вольфрамом и подповерхностным углеродом) Ru взаимодействует сильнее, чем другие металлы, что обеспечивает ему максимальное значение энергии связи в ряду 4d-металлов. Отметим также, как видно из рис. 6 и 7, что концентрация изолиний между адатомами мала даже при их рассмотрении на подложке (1×1)

и понижение энергии связи может иметь место для элементов начала 3d- и 4d-периодов.

3.6. Корреляция электронных и структурных факторов с энергией связи металлов на поверхности карбида вольфрама

Полученные выше результаты позволяют выявить корреляции между структурными и электронными факторами и энергией связи d-металлов на изученных границах раздела металл–карбид. На рис. 8 представлены энергии связи d-металлов на углеродном окончании поверхности WC^C в сопоставлении с интерфейсным расстоянием и зарядовым переносом от металла к поверхности. Как показано на среднем рис. 8a, в целом перенос заряда от 3d-металлов к подложке уменьшается по периоду, что приводит к уменьшению ионной составляющей в механизме химической связи. Видно, что уменьшение энергии связи для Cr и Mn на WC^C не согласуется с тенденциями изменения данной характеристики в ряду металлов. В то же время уменьшением ион-

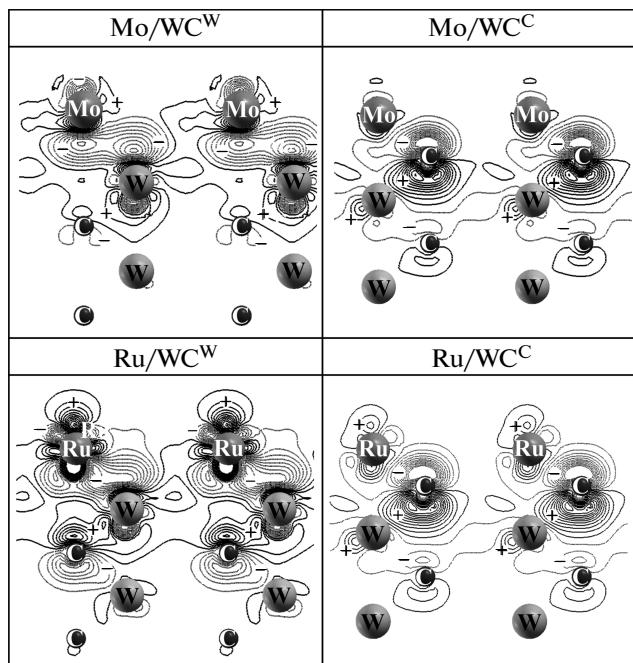


Рис. 7. Распределения разности зарядовой плотности $\Delta\rho$ для Mo и Ru на поверхности WC(0001)-(1 × 1). Показано сечение в плоскости (11-2̄), перпендикулярной поверхности и проходящей через адатом и углерод (вольфрам) поверхностных слоев. Расстояния между изолиниями равны 0.02 эл./ \AA^3 для Me/WC^C и 0.005 эл./ \AA^3 для Me/WC^W. Отрицательным и положительным значениям $\Delta\rho$ соответствуют пунктирные и сплошные линии

ного вклада можно объяснить уменьшение энергии связи d -металлов конца периода, а также меньшие значения E_b на металлическом окончании карбида. Можно предположить, что минимальное интерфейсное расстояние, полученное для Co, обеспечивает более сильную связь этого металла с подложкой WC^C. В этом случае уменьшение ионного вклада может компенсироваться увеличением металлической связи. Поскольку данные металлы находятся ближе к поверхности, возмущение зарядовой плотности при их взаимодействии с подложкой распространяется сильнее в глубь карбида и затрагивает атомы вольфрама подповерхностного слоя. Отметим, что расстояние между Cr (Mn) и поверхностью для наиболее стабильной H -позиции значительно превышает расстояние между кобальтом и поверхностью, что согласуется с уменьшением энергии связи E_b для данных металлов.

Корреляция между структурным фактором d_z и E_b не является совершенной, если рассматривать его

изменение по d -периоду, и не позволяет объяснить увеличение энергии связи в начале $3d$ -периода. Заметим, что титан в ряду рассмотренных $3d$ -металлов обладает наибольшими атомным и ковалентным радиусами, а с увеличением числа d -электронов наблюдается уменьшение данных радиусов по периоду. В случае титана высокое значение энергии связи обеспечивается большим зарядовым переносом (примерно 0.86 электрона), что обусловлено меньшей связью валентных электронов титана с его остовом. Кроме того, как показано выше на рис. 5б, именно для титана наблюдается пик ПЭС на уровне Ферми, что свидетельствует о его высокой химической активности. Наименьшее значение энергии связи в конце периода может быть обусловлено следующими факторами: наибольшим расстоянием меди от поверхности карбида, а также наименьшим зарядовым переносом, поскольку d -зона меди практически полностью заполнена.

Хотя в случае $4d$ -металлов зависимость энергии связи металлов на поверхности WC^C имеет менее выраженный провал для молибдена — металла изоэлектронного хрому, — изменение Δn и d_z по периоду остается практически таким же, как и для $3d$ -металлов. Заметим, что молибден, в отличие от хрома, является немагнитным. Как отмечалось выше, $4d$ -металлы имеют относительно высокое значение $N(E_F)$. Кроме того, уширение занятой части валентной зоны этих металлов обусловливает увеличение энергии гибридизации Me—C. Однако, начиная с Ru, центр тяжести $2p$ -зоны углерода смешается в сторону высоких энергий, а сама $2p$ -зона существенно сужается, что приводит к уменьшению перекрывания d -орбиталей металла с p -орбиталями углерода, вследствие чего может понижаться энергия связи металлов конца $4d$ -периода. Кроме того, для металлов конца периода возрастает интерфейсное расстояние. Отметим, что в целом у $4d$ -металлов интерфейсные расстояния больше, чем у изоэлектронных им $3d$ -металлов, что обусловлено большими значениями их атомных радиусов.

Фактически, совокупность двух факторов, структурного и электронного (значительный перенос заряда), обуславливают высокие энергии связи металлов середины $4d$ -периода на углеродном окончании карбида по сравнению с металлическим окончанием. Отметим, что при адсорбции $4d$ -металлов на поверхности WC^W наибольшая гибридизация орбиталей наблюдается для Ru и Rh. При энергиях, где вольфрам подложки имеет пики ПЭС, у этих адсорбатов также наблюдается высокая плотность состояний. Кроме того, вольфрам, как пред-

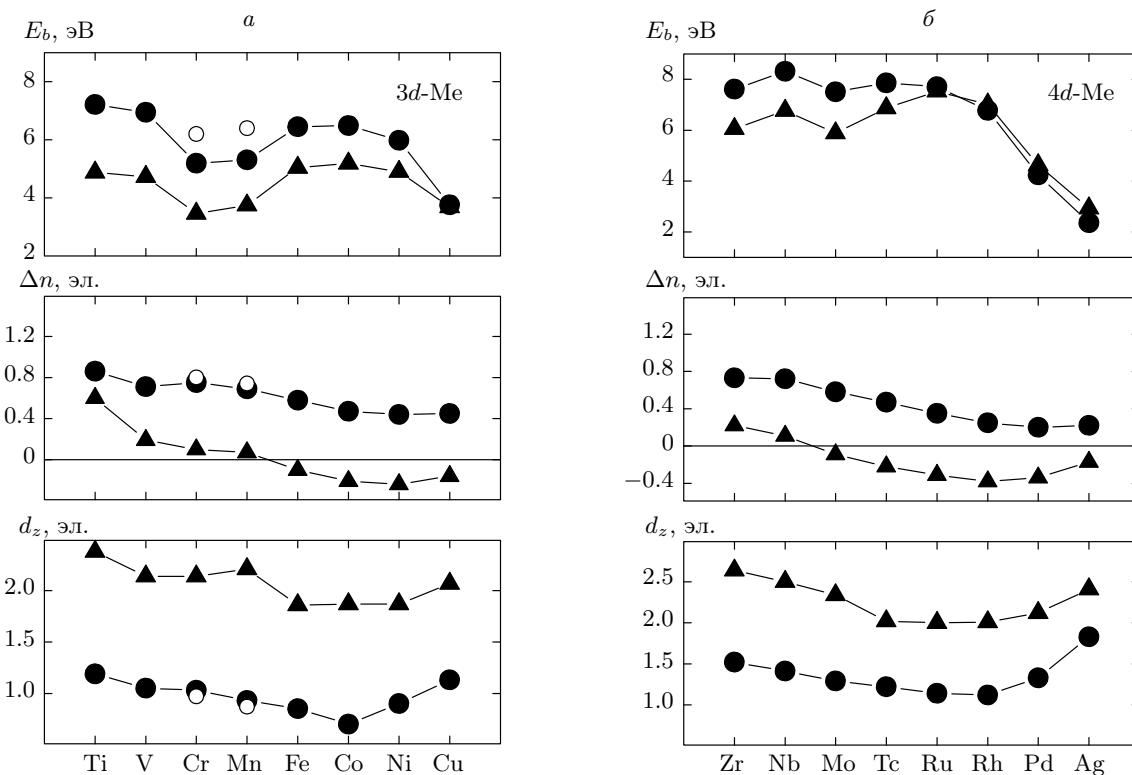


Рис.8. Изменение энергии связи E_b , зарядового переноса Δn и интерфейсного расстояния d_z от адсорбата до поверхности в зависимости от заполнения d -зоны металлов при их адсорбции в ямочной H -позиции на углеродном (●) и T_2 -позиции на вольфрамовом (▲) окончаниях поверхности WC(0001) для 3d-металлов (a) и 4d-металлов (b).

Символ «○» обозначает результаты, полученные для немагнитного расчета

ставитель 5d-металлов, имеет выраженную трехпиковую структуру и уширенную валентную зону. Наконец, уменьшение энергии связи для металлов конца 4d-периода (Pd и Ag) обусловлено смещением центра тяжести их заполненных валентных зон от энергии Ферми и уменьшением $N(E_F)$, что особенно выражено у Ag.

Необходимо обратить внимание на влияние магнитного фактора на энергетику связи металлических адсорбатов с поверхностью WC(0001). Если принимать во внимание результаты парамагнитного расчета электронной структуры для хрома и марганца, то энергия связи этих металлов на углеродном окончании поверхности изменяется практически так же, как и для 4d-металлов. Отметим, что на углеродном окончании поверхности наблюдается уменьшение магнитных моментов всех металлов за счет преимущественной гибридизации их d -орбиталей со спином «вверх» с $2p$ -орбиталями углерода. Однако магнитные моменты хрома и марганца остаются достаточно большими ($2.23\mu_B$ и $2.32\mu_B$), что может при-

водить к уменьшению их энергии связи, поскольку магнетизм способствует увеличению интерфейсного расстояния (см. нижний рис. 8a), что обусловлено большими релаксационными эффектами и на границах раздела. Кроме того, только их d -состояния со спином «вниз» остаются практически незанятыми и исключенными из взаимодействия с подложкой, поскольку располагаются выше энергии Ферми (см. рис. 5b).

На вольфрамовом окончании поверхности WC(0001) уменьшение энергий связи для Cr и Mn также имеет место в ряду 3d-металлов. В то же время на поверхности WC^W ослабление магнитного момента адсорбатов выражено в меньшей степени, что обуславливает увеличение поляризационной составляющей в химическую связь на этой границе раздела. Так как ионный вклад на поверхности WC^W существенно уменьшается по сравнению с ионным вкладом на WC^C (см. средний рис. 8a), изменение механизма химической связи в целом приводит к резкому уменьшению энергии связи металлов на вольфрамовом окончании поверхности.

На нижних рис. 8 видна сильная зависимость интерфейсного расстояния от структуры поверхностных слоев. Для всех d -металлов величина d_z меньше при адсорбции на углеродном окончании поверхности. Это означает, что в целом энергетика связи адсорбатов с углеродным окончанием поверхности должна быть больше, чем с металлическим, что хорошо согласуется с полученными нами результатами. Таким образом, этот структурный фактор хорошо коррелирует с изменением энергетики связи в зависимости от окончания рассматриваемой поверхности. Однако, как показано выше, для описания изменения энергетики связи по d -периоду недостаточно одного из названных выше факторов (d_z и Δn). Необходимо учитывать также особенности электронной и магнитной структур контактирующих материалов, например, плотность состояний на уровне Ферми, гибридизацию орбиталей интерфейсных атомов, магнитное состояние, положение центров тяжести валентных зон. В конечном итоге конкуренция всех этих факторов определяет величину энергии связи конкретного металла с поверхностью WC(0001).

Проведенные расчеты энергии адгезии металлических пленок, на которых мы не останавливаемся в данной работе, также подтверждают сделанный выше вывод. В последнем случае большое значение имеет также соответствие параметров решеток контактирующих материалов. Отметим, что, как и в случае адсорбатов, большая адгезия получена для пленок кобальта по сравнению с металлами конца d -периодов. Значения энергии адгезии, равные 6.53 и 4.67 Дж/м², были получены нами соответственно для интерфейсов Co/WC^C(0001) и Co/WC^W(0001). При этом наиболее стабильные конфигурации пленок кобальта на углеродном и вольфрамовом окончаниях поверхности также соответствуют полученным для адатома Со. В целом на базальной поверхности WC(0001) предпочтителен рост пленок металлов с ГЦК- и ГПУ-структурными, которые имеют хорошее соответствие параметров, а для металлов с ОЦК-структурой более предпочтительными для роста пленок являются поверхности WC(1100) и WC(1120).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное теоретическое изучение адсорбции 3d- и 4d-металлов на поверхности WC(0001) позволило установить закономерности в механизмах формирования их химической связи с поверхностью карбида в зависимости от ее окончания. Показано, что

энергия связи металлических адсорбатов с поверхностью больше в случае ее окончания углеродом. Наибольшие энергии связи имеют металлы начала периодов, а также Со и Ru. На углеродном окончании поверхности доминирующим механизмом связи является ионно-ковалентный, обусловленный зарядовым переносом от металлов к углероду и гибридизацией металлических d -орбиталей с $2p$ -орбиталами углерода. На металлическом окончании поверхности WC(0001) химическая связь преимущественно обусловлена d - d -гибридизацией орбиталей адсорбата и металла поверхностного слоя. Показано, что особенности электронной структуры металла могут существенно влиять на энергию связи металлов с подложкой. Так, высокая энергия связи титана на поверхности карбида вольфрама объясняется электронными причинами, а именно, большим зарядовым переносом и высокой плотностью состояний титана на уровне Ферми.

Большие значения энергии связи обнаружены на границах раздела с металлами, у которых d -зона заполнена лишь частично. Металлы конца d -периодов имеют более низкие энергии связи, что обусловлено меньшим зарядовым переносом от металла к подложке вследствие заполненности их d -оболочек, и эти энергии могут уменьшаться в рядах изоэлектронных металлов вследствие увеличения интерфейсного расстояния. Уменьшение энергии связи для Cr и Mn обусловлено магнетизмом, поскольку их электронные состояния со спином «вниз» практически исключены из взаимодействия с подложкой. Анализ структурных характеристик показал, что отклик поверхности при адсорбции d -металлов коррелирует с тенденциями в энергиях связи.

Результаты настоящей работы, а также наших предыдущих работ [13–15] позволяют заключить, что сочетание таких факторов, как минимальные интерфейсные расстояния между контактирующими материалами, значительный зарядовый перенос, способствующий формированию ионного вклада в механизм связи, близкое расположение центров тяжести валентных зон металла и подложки относительно как друг к другу, так и к энергии Ферми, способствует высокой энергетике связи адсорбатов с поверхностью карбида. Очевидно, что в случае металлических пленок необходимо принимать во внимание хорошую совместимость параметров решеток кристаллических структур контактирующих материалов. В целом проведенное исследование позволяет объяснить микроскопическую природу взаимодействия на границах раздела металл–керамика, понимание которой необходимо при решении задач

повышения прочности композитных материалов, а также для разработки покрытий с высокой адгезией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00523а). Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете. Один из авторов (А. В. Б.) благодарит Фонд некоммерческих программ «Династия» за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Finnis, J. Phys: Condens. Matter. **8**, 5811 (1996).
2. D. J. Siegel, L. G. Hector Jr., and J. Adams, Phys. Rev. B **67**, 092105 (2003).
3. D. J. Siegel, L. G. Hector Jr., and J. Adams, Acta Mater. **50**, 619 (2002).
4. D. J. Siegel, L. G. Hector Jr., and J. Adams, Surf. Sci. **498**, 321 (2002).
5. S. V. Dudie, J. Hartford, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **85**, 1898 (2000).
6. J. Hartford, Phys. Rev. B **61**, 2221 (2000).
7. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
8. U. Schönberger, O. K. Andersen, and M. Methfessel, Acta Metall. Mater. **40**, S1 (1992).
9. T. Hong, J. R. Smith, and D. J. Srolovitz, J. Adhesion Sci. Technol. **8**, 837 (1994).
10. C. Kruse, M. W. Finnis, V. Milman et al., J. Amer. Ceram. Soc. **77**, 431 (1994).
11. C. Kruse, M. W. Finnis, J. S. Lin et al., Phil. Mag. **73**, 377 (1996).
12. I. Batirev, A. Alavi, and M. Finnis, Phys. Rev. Lett. **82**, 1510 (1999).
13. В. В. Мельников, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, Изв. вузов, Физика **6**, 80 (2011).
14. В. В. Мельников, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, ЖТФ **81**, 114 (2011).
15. В. В. Мельников, С. Е. Кулькова, ЖЭТФ **141**, 345 (2012).
16. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
17. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
18. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
19. G. Kresse and J. Furthmüller, J. Comput Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
21. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
22. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Acad. Press, New York (1971).
23. A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **38**, 9483 (1988).
24. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, J. Comp. Chem. **28**, 899 (2007).
25. С. В. Еремеев, Л. Ю. Немирович-Данченко, С. Е. Кулькова, ФТТ **50**, 523 (2008).
26. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 084204 (2009).
27. G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, Comput. Mater. Sci. **36**, 254 (2006).