

01

## Теоретическое изучение адгезии на границах раздела металл—диоксид циркония

© С.Е. Кулькова,<sup>1,2</sup> А.В. Бакулин,<sup>2</sup> S. Hocker,<sup>3</sup> S. Schmauder<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>3</sup> Institute of Materials Testing, Materials Science and Strength of Materials, University of Stuttgart, Germany  
e-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

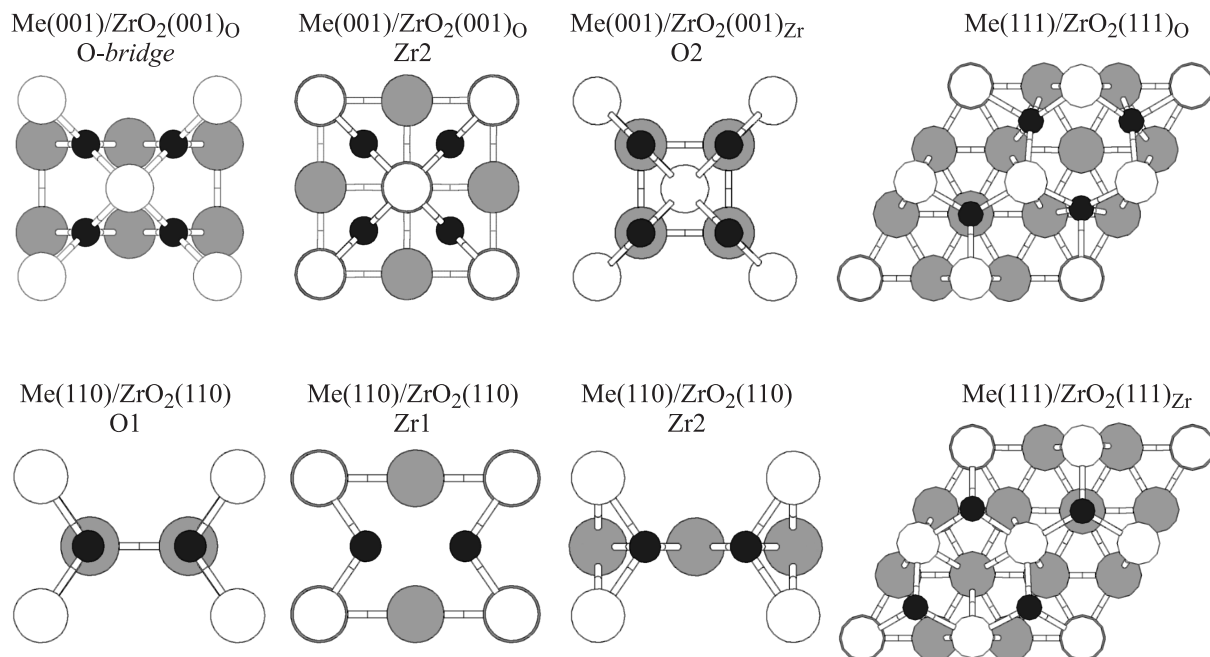
(Поступило в Редакцию 23 апреля 2012 г.)

Методами теории функционала электронной плотности (DFT) проведено систематическое изучение из первых принципов атомной и электронной структуры границ раздела между металлами с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) структурами и диоксидом циркония. Показано, что хорошие адгезионные свойства могут быть достигнуты на нестехиометрической полярной границе раздела  $\text{Me}(001)/\text{ZrO}_2(001)$  с ОЦК-металлами середины 4d–5d периодов (Mo, Ta, W, Nb). Зарядовый перенос от металла к оксидной подложке обуславливает сильную ионную природу химической связи на металлокерамических границах раздела. Проведен анализ структурных и электронных факторов, ответственных за понижение адгезии на разноориентированных границах раздела. Показано, что уменьшение адгезии на неполярной стехиометрической границе раздела (110) связано с увеличением интерфейсного расстояния, а также с уменьшением числа связей металл–кислород. Анализируется влияние легирования оксидами (CaO, MgO и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), стабилизирующими диоксид циркония при низких температурах, на энергию адгезии на  $\text{Me}(001)/\text{ZrO}_2(001)$  интерфейсе.

### Введение

Явления на границах раздела достаточно интенсивно исследуются теоретическими методами в последнее десятилетие, поскольку понимание механизмов связи в металлокерамических системах является важным как с фундаментальной, так и практической точек зрения. Функциональные свойства коррозионностойких покрытий, высокотемпературных композитов, электронных материалов зависят существенно от адгезии на металлокерамических границах раздела [1,2]. Слоистые композитные материалы на основе магнитных металлических фольг и изолирующих оксидных слоев используют, например, при производстве моторов, генераторов и трансформаторов [3]. В настоящее время имеется несколько обзоров, в которых рассматривается взаимосвязь между межатомным взаимодействием на границах раздела и механическими свойствами материалов [1,4]. Отметим, что большинство работ было посвящено исследованию границ раздела металл–оксид алюминия [5–8] и значительно меньшее внимание исследователей уделялось  $\text{Me}/\text{ZrO}_2$ -границам раздела [2]. Для изучения атомной и электронной структуры, а также для понимания природы химической связи на металлокерамических границах раздела на микроскопическом уровне используются методы теории функционала электронной плотности (DFT). Наиболее детально изучалась граница раздела  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  [9–11]. В работе [9] авторы предсказали очень сильную адгезию на интерфейсе  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2(111)$ , что обусловлено формированием локализованных интерфейсных связей. Сильная химическая связь на границе разде-

ла  $\text{Ni}(100)/\text{ZrO}_2(100)$  была также продемонстрирована в работе [10]. Два различных типа взаимодействий обеспечивают эту сильную интерфейсную связь: Ni–Zr-электронная гибридизация и Ni–O-ионное взаимодействие. В наших ранних работах [11,12] было предсказано даже более сильное взаимодействие на интерфейсе  $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$  для менее стабильной конфигурации, когда интерфейсные атомы Ni занимают позицию следующего атома Zr (Zr2-позиция на рис. 1), чем для позиции, рассмотренной в работе [10] (Ni в мостиковой позиции между двумя атомами кислорода "O-bridge"). Необходимо подчеркнуть, что в работе [10] в расчетах использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) для обменно-корреляционного функционала, тогда как приближение локальной плотности (LDA) использовалось нами в [11,12]. В то же время оба полученных результата находятся в противоречии с экспериментом, который предполагает слабое взаимодействие между пленками Ni и диоксидом циркония [13,14]. Отличие между теоретическими и экспериментальными данными могло быть обусловлено кислородными вакансиями, которые формируются в интерфейсных слоях. Известно, что  $\text{ZrO}_2$  в кубической фазе существует при температуре выше  $2370^\circ\text{C}$  [15], но кубическая и тетрагональная фазы могут быть стабилизированы легированием диоксида циркония другими оксидами, например  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO, при этом появление примесей замещения на узлах циркония сопровождается кислородными вакансиями. Металлические примеси в интерфейсных слоях способствуют уменьшению электростатического взаимодействия на границах раздела, а кислородные



**Рис. 1.** Атомные структуры интерфейсных слоев на границах раздела  $\text{Me}(001)/\text{ZrO}_2(001)$ ,  $\text{Me}(110)/\text{ZrO}_2(110)$  и  $\text{Me}(111)/\text{ZrO}_2(111)$ . Атомы Me и Zr показаны большими серыми и белыми окружностями, а атомы кислорода маленькими черными окружностями.

вакансии могут уменьшать адгезию в связи с уменьшением числа связей  $\text{Me}-\text{O}$  [1,2,16]. Проведенные в [12] исследования подтвердили существенное понижение адгезии на границах раздела  $\text{Ni}(\text{Fe})/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$  вследствие появления кислородных вакансий в интерфейсных слоях. В работе [12] было также продемонстрировано, что адгезия на интерфейсах между упорядоченными сплавами  $\text{Ni}-\text{Fe}$  и диоксидом циркония сильно зависит от состава интерфейсных слоев и даже их магнитного состояния. Отметим, что адгезия на металл-керамических границах раздела с другими металлами рассматривалась в работах фактически одной группы авторов [2,17].

Таким образом, методы из первых принципов позволяют получить данные о величинах идеальной энергии адгезии, поведение которой в определенной степени характеризует механические свойства границ раздела, при этом связывая их как с характеристиками, получаемыми при рассмотрении материала на атомистическом уровне, так и учитывая свойства материалов на мезоскопическом уровне. Для понимания общих тенденций в механизмах связи на границах раздела необходимо проведение систематических исследований границ раздела в зависимости от электронных свойств контактирующих металлов, ориентации интерфейсов, деформации и других факторов.

В настоящей работе представлены результаты систематического изучения адгезии на интерфейсах  $\text{Me}/\text{ZrO}_2$  с ОЦК- и ГЦК-металлами, а также исследовано влияние легирующих оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) на химическую связь на границе раздела  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ .

## Метод расчета

Атомная и электронная структуры границ раздела  $\text{Me}/\text{ZrO}_2$  рассчитывались методом псевдопотенциала (PP) в плоско волновом базисе, реализованным программным кодом (VASP) [18–20], с использованием ультрамягких псевдопотенциалов [21]. Кроме того, использовался также метод проекционных присоединенных волн (PAW) [22,23], который также реализован вышеупомянутой программой. Для обменно-корреляционного функционала использовалось как приближение локальной плотности (LDA) в форме Цеперлея–Алдера [24], так и обобщенное градиентное приближение (GGA-PBE) [25]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 350 eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монхорста–Пака  $8 \times 8 \times 1$ . Сходимость по полной энергии считалась достигнутой, если отличие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало  $10^{-4}$  eV. Граница раздела металл–диоксид циркония моделировалась в рамках суперячеечного подхода с периодическими граничными условиями. Для границ раздела использовался подход тонких пленок, разделенных промежутком вакуума не менее  $8 \text{ \AA}$ , при этом пленка оксида находилась между двумя пленками металла.

Известно, что полярные поверхности диоксида циркония (001) и (111) характеризуются чередующимися атомными слоями, содержащими атомы O или Zr, поэтому они могут иметь два окончания: циркониевое или кислородное. Напротив, поверхность (110) имеет стехиометрический состав, как в объеме. Для моделирования поверхности  $\text{ZrO}_2(001)$  было достаточно 6

кислородных и 5–7 циркониевых слоев в зависимости от окончания поверхности. Для поверхности (110) использовалось 7 атомных слоев и 11–12 атомных слоев использовались для моделирования поверхности (111). На полярных поверхностях имеются 2 типа границ раздела (Me-Zr или Me-O) в зависимости от окончания оксидной поверхности. Как видно из рис. 1, на кислородном интерфейсе атомы металла двукратно координированы атомами кислорода в случае мостиковой позиции между двумя атомами кислорода (O-bridge), но они четырехкратно координированы кислородом в случае, когда металл занимает положение следующих атомов циркония на поверхности (Zr2-позиция). На циркониевом окончании поверхности также рассматривались несколько возможных конфигураций металла, наиболее стабильная (O2) показана на рис. 1. В этой позиции металл занимает положения следующих атомов кислорода. На каждой из двух поверхностей оксида рассматривалось только 5 атомных слоев металла. Атомы трех центральных атомных слоев оксидной пленки фиксировались, тогда как положения атомов остальных слоев, включая слои металла, оптимизировались. Межплоскостное расстояние в центральных слоях было равно соответствующему расстоянию в объеме. Отметим, что теоретический параметр решетки кубического  $ZrO_2$  (5.082 Å), полученный с LDA-приближением, находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 5.088 Å, однако большее значение (5.126 Å) было получено при использовании GGA-PBE-приближения. Релаксация атомных позиций проводилась как в направлении нормали к границе раздела, так и в планарных направлениях. Оптимизация структур проводилась до достижения сил 0.025 eV/Å на атомах, ближайших к границе раздела. Рассмотренные геометрии для металла на (110) и (111) интерфейсах показаны на рис. 1.

Работа отрыва ( $W_{sep}$ ) или идеальная энергия адгезии является фундаментальной характеристикой, которая контролирует механическую прочность металлокерамических границ раздела. Эта работа, которая необходима для разделения кристалла по границе раздела на две свободных поверхности, определялась следующим образом:

$$W_{sep} = \frac{E_{me} + E_{ox} - E_{me-ox}}{2S},$$

где  $E_{me-ox}$  — полная энергия ячейки, содержащей оксид и металл, а энергии  $E_{me}$  и  $E_{ox}$  — полные энергии той же ячейки, но содержащей либо металл, либо оксид соответственно. В вышеприведенном уравнении  $S$  — площадь интерфейсной поверхности, а знаменатель 2 учитывает наличие в системе двух границ раздела.

## Результаты и их обсуждение

Расчеты энергии отрыва металлических пленок от оксидной поверхности для границ раздела Me(001)/ $ZrO_2$ (001), где Me — металлы с ГЦК-структурой, такие как Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, показали сильную зависимость

**Таблица 1.** Работа отрыва на Cu/ $ZrO_2$  границах раздела в зависимости от ориентации интерфейса, конфигурации металлической пленки и аппроксимации для обменно-корреляционного потенциала ( $V_{xc}$ )

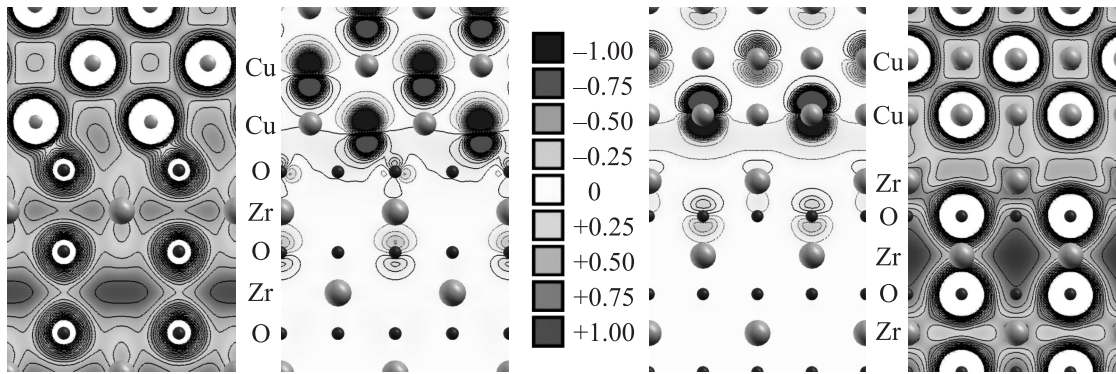
Граница раздела	$V_{xc}$	Конфигурация	$W_{sep}$ , J/m <sup>2</sup>
Cu(001)/ $ZrO_2$ (001) <sub>Zr</sub>	LDA	Zr1	3.48
		O2	3.92
		O-bridge	3.69
Cu(001)/ $ZrO_2$ (001) <sub>Zr</sub>	GGA	O2	3.25 (3.66 [16])
Cu(001)/ $ZrO_2$ (001) <sub>O</sub>	LDA	O-bridge	6.32
		O1	5.55
		Zr2	5.84
Cu(001)/ $ZrO_2$ (001) <sub>O</sub>	GGA	O-bridge	4.90 (5.08 [16])
Cu(001)/ $HfO_2$ (001) <sub>Hf</sub>	LDA	O2	4.07
Cu(001)/ $HfO_2$ (001) <sub>O</sub>	LDA	O-bridge	6.10
Cu(110)/ $ZrO_2$ (110)	LDA	O1	1.96
		Zr1	0.45
		Zr2	1.50
Cu(111)/ $ZrO_2$ (111) <sub>O</sub>	LDA		0.65
Cu(111)/ $ZrO_2$ (111) <sub>Zr</sub>	LDA		3.70

$W_{sep}$  от конфигурации металлических пленок и плоскости разрыва. Как видно из табл. 1, на границе раздела Cu/ $ZrO_2$ (001) в случае плоскости разрыва, проходящей через связи Zr-Cu, наибольшая адгезия соответствует конфигурации O2, когда атомы первого слоя меди находятся непосредственно в вершинных позициях над атомами кислорода второго от интерфейса слоя. На кислородном интерфейсе Cu/( $ZrO_2$ )<sub>O</sub>, как и в работе [12], энергия адгезии оказалась выше в мостиковой (O-bridge) позиции, чем в Zr2-позиции. Более слабая связь металлических пленок с оксидной подложкой для Zr2-конфигурации коррелирует со значениями длин связи на границах раздела. Так, равновесная длина связи Me-O длиннее на 0.17 Å в последнем случае, хотя интерфейсное расстояние меньше лишь на 0.04 Å. Отметим, что интерфейсное расстояние увеличивается на 0.68 Å в случае циркониевого окончания, а длина связи Cu-Zr равна 2.790 Å, что и обуславливает существенное уменьшение адгезии (табл. 1) на циркониевом интерфейсе.

Механизм химической связи на границах раздела Cu/ $ZrO_2$ (001) наглядно демонстрирует распределения полной зарядовой плотности валентных электронов, а также разностной зарядовой плотности, которая определяется следующим образом:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{me}(\mathbf{r}) + \rho_{ox}(\mathbf{r}) - \rho_{me-ox}(\mathbf{r}).$$

В зависимости от окончания оксидной поверхности механизм связи на границах раздела Me/ $ZrO_2$ (001) характеризуется двумя типами взаимодействия: либо за счет гибридизации  $s-d$  и  $d-d$ -орбиталей Zr с Me, либо ионной связью O-Me. Зарядовое перераспределение в пленке металла ведет к поляризации металлических атомов, поэтому химическая связь на циркониевом окончании является комбинацией металлического взаимодействия и электронной поляризации (рис. 2). Из рис. 2



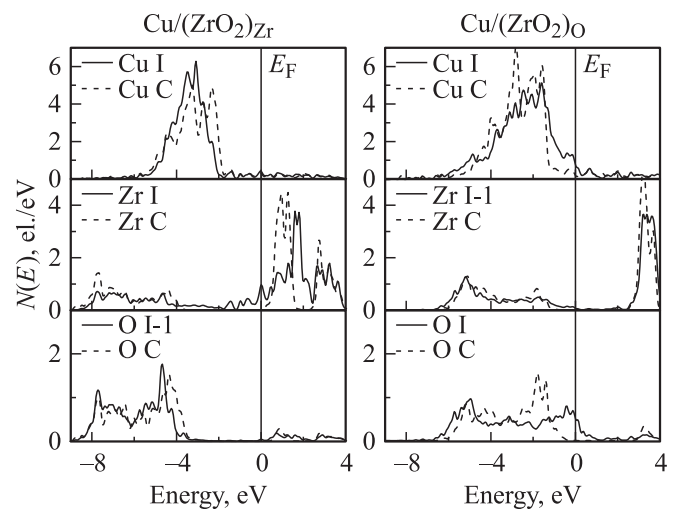
**Рис. 2.** Полная и разностная зарядовая плотности  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{me}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ox}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{me-ox}}(\mathbf{r})$  (в центре) на  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)$  границе раздела:  $\text{Cu}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$  (слева) и  $\text{Cu}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$  (справа). Символы I, I-1 и C обозначают атомы интерфейсного, второго от интерфейса и объемного слоев.

видно, что в случае кислородного окончания интерфейса заряд уходит из областей вблизи атомов меди интерфейсного слоя и аккумулируется вблизи атомов кислорода. Более отчетливо данная тенденция наблюдается для металлов с не полностью заполненной электронами  $d$ -оболочкой (Ni, Rh). Высокие энергии адгезии на границе  $\text{Me}-\text{Zr}$  в отличие от ситуации на границе раздела  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{Al}$  [26,27] обусловлены более сильной  $d$ - $d$ -гибридизацией орбиталей металла и циркония в отличие от слабой гибридации  $d$ -орбиталей металла с  $s$ ,  $p$ -состояниями алюминия.

Из табл. 1 видно, что разброс в значениях  $W_{\text{sep}}$  для различных конфигураций пленок на обоих интерфейсах  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)$  не превышает  $0.5 \text{ J/m}^2$ , тогда как он значительно больше на кислородном интерфейсе в случае пленок никеля или железа (с ГЦК-структурой)  $\sim 1 \text{ J/m}^2$  [12]. Более высокие значения адгезии на кислородном интерфейсе были получены и для других рассмотренных в работе металлов (Pd, Pt, Rh). Более того, выводы остаются справедливыми в случае подложки  $\text{HfO}_2(001)$  (табл. 1). Так для системы  $\text{Ni}(001)/\text{HfO}_2(001)$  значения  $W_{\text{sep}}$  для гафниевого и кислородного интерфейсов равны  $5.85$  и  $7.45 \text{ J/m}^2$  соответственно, а для интерфейса  $\text{Ni}(001)/\text{ZrO}_2(001)$  они составили  $5.13$  и  $7.35 \text{ J/m}^2$  соответственно. Настоящие расчеты показывают также, что использование обобщенного градиентного приближения, содержащего нелокальные добавки [25], приводит к более низким значениям  $W_{\text{sep}}$  на кислородном интерфейсе (табл. 1). Видно, что разница в значениях энергии адгезии, полученных двумя методами, существенно меньше для Zr-окончания оксидной поверхности, чем для кислородного, что обусловлено более эффективным экранированием металлических состояний в оксиде.

Различие в механизмах связи на границах раздела  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)$  может быть проиллюстрировано поведением кривых плотностей электронных состояний (ПЭС). Из рис. 3 видно, что локальные ПЭС меди на обеих границах раздела лишь несущественно возмущаются оксидной подложкой. На границе раздела  $\text{Cu}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$  существенно изменяются локальные ПЭС интерфейсных

атомов Zr по сравнению с ПЭС атомов в объеме оксида. На них видны индуцируемые металлом состояния в районе уровня Ферми ( $E_F$ ). В то же время ПЭС атомов кислорода второго от интерфейса слоя практически не отличаются от ПЭС объемных слоев в оксидной пленке. Противоположная тенденция прослеживается на кислородном интерфейсе. Поскольку состояния кислорода вовлечены в непосредственное взаимодействие с металлом, то ПЭС атомов кислорода сдвигаются в сторону уровня Ферми, что указывает на их высокую химическую активность. В этом случае состояния циркония лишь незначительно изменяются, а плотность состояний циркония на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ) существенно ниже, чем на циркониевом интерфейсе или для кислородных атомов. В целом наличие состояний в районе  $E_F$  указывает на металлизацию обоих интерфейсов. Следует отметить, что изменения, индуцируемые металлами, очень быстро затухают в глубь оксидов, а интерфейсные эффекты фактически ограничены ближайшими к границам раздела атомными слоями.



**Рис. 3.** Локальные плотности электронных состояний для границы раздела  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)_\text{Zr}$  (справа) и  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$  (слева).

Изучение влияния электронной структуры металлов на адгезию на границах раздела  $\text{Me}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$ , показало, что энергия отрыва уменьшается в ряду изоэлектронных металлов ( $5.96 \text{ J/m}^2$  ( $\text{Ni } 3d^8 4s^2$ ),  $3.53 \text{ J/m}^2$  ( $\text{Pd } 4d^{10} 5s^0$ ) и  $3.26 \text{ J/m}^2$  ( $\text{Pt } 5d^{10} 6s^0$ ) по результатам GGA-PBE-расчетов), что обусловлено электронными факторами, а именно заполнением  $d$ -оболочки у палладия и платины, и, как следствие, уменьшением зарядового переноса от металла к подложке. Структурные факторы, такие как увеличение несоответствия параметров решеток металла и оксида на границе раздела (2.06, 9.11 и 9.74% для Ni, Pd и Pt соответственно) также влияют на адгезию на границах раздела. Отметим, что для ГЦК металлов с не заполненной полностью  $d$ -оболочкой значения работы отрыва пленок от кислородного окончания поверхности  $\text{ZrO}_2(001)$  остаются высокими. Например, в случае границы раздела  $\text{Rh}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$  было получено значение  $5.17 \text{ J/m}^2$ , что обусловлено возрастанием ионной составляющей в химической связи. Метод проекционных присоединенных волн, как и метод псевдопотенциала, при использовании LDA-приближения для обменно-корреляционного функционала дает большее значение  $W_{\text{sep}}$  ( $6.70\text{--}6.75 \text{ J/m}^2$ ) для границы раздела  $\text{Rh}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$  по сравнению с GGA-приближением, однако разница между значениями, полученными двумя методами (PAW и PP), находится на пределе точности расчетов. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае пленок палладия, например, значения энергии отрыва пленки Pd от оксидной поверхности составляют  $4.99 \text{ J/m}^2$  (PAW-LDA) и  $5.04 \text{ J/m}^2$  (PP-LDA). Необходимо отметить, в случае платины значения  $W_{\text{sep}}$  слабо зависят от ориентации пленок Pt(001) или Pt(111). Значения  $W_{\text{sep}}$  для Pt(111) и Pt(001) составляют 3.37 и  $3.26 \text{ J/m}^2$  соответственно.

Энергия отрыва пленок меди от стехиометрической полярной поверхности  $\text{ZrO}_2(110)$  существенно меньше, чем от полярных нестехиометрических поверхностей (001) или (111) с циркониевым окончанием (табл. 1). Минимальная энергия отрыва среди трех изученных конфигураций пленок меди на поверхности  $\text{ZrO}_2(110)$  наблюдается, когда атомы меди находятся над атомами циркония первого интерфейсного слоя (Zr1-позиция). Небольшое значение  $W_{\text{sep}}$  ( $0.65 \text{ J/m}^2$ ) в случае границы раздела (111) для кислородного интерфейса по сравнению с границей раздела (001) может быть объяснено меньшим зарядовым переносом от подложки к кислороду, увеличением интерфейсного расстояния, а также уменьшением числа связей  $\text{Me}\text{--}\text{O}$ . Как видно из рис. 1, три из четырех атомов кислорода на границе раздела (111) находятся в двукратно координированной металлом позиции, а последний атом в вершинной позиции над металлом. Часть атомов металла на границе раздела (111) образуют связи с атомами циркония второго от границы слоя (длины связей варьируются от 2.50 до 2.86 Å), тогда как на границе раздела (001) все атомы металла образуют связи с атомами кислорода интерфейсного слоя. На границе раздела  $\text{Ni}(111)/\text{ZrO}_2(111)_\text{O}$   $W_{\text{sep}}$  повышается

до  $1.45 \text{ J/m}^2$  благодаря увеличению зарядового переноса. Электроотрицательному кислороду легче забрать недостающие электроны для заполнения его  $p$ -зоны от Ni, поскольку  $d$ -зона Ni не полностью заполнена, по сравнению с  $d$ -зоной Cu ( $3d^{10} 4s^1$ ). Проведенные спин-поляризованные расчеты показали, на границах раздела  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$   $W_{\text{sep}}$  уменьшается на  $\sim 0.05\text{--}0.3 \text{ J/m}^2$  при учете магнетизма атомов никеля, а интерфейсное расстояние в свою очередь увеличивается на  $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}$  в зависимости от ориентации и окончания оксидной подложки. Энергия адгезии повышается на границе  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2(110)$  для наиболее стабильной конфигурации пленок над атомами кислорода на  $0.9 \text{ J/m}^2$  по сравнению с системой  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(110)$ . В то же время в случае конфигурации Zr1 адгезия пленок никеля остается слабой ( $0.52 \text{ J/m}^2$ ), как и для пленок меди. Отметим, что адгезия металлического монослоя выше, чем металлической пленки, вследствие большей ионности связи  $\text{Me}\text{--}\text{O}$ , как было показано нами ранее в работе [11]. Увеличение  $W_{\text{sep}}$  до  $1.65 \text{ J/m}^2$  в случае монослоя Ni(111) поверхности  $\text{ZrO}_2(111)$  коррелирует с уменьшением интерфейсного расстояния от  $1.66 \text{ \AA}$  (в пленке) до  $1.55 \text{ \AA}$  (в монослое).

Проведенные расчеты границ раздела диоксида циркония с ОЦК-металлами середины  $d$ -периодов (Nb, Ta, Mo, W) обнаружили большие значения энергии отрыва (табл. 2), как и в случае  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$  границ раздела [28]. На рис. 4 приведены распределения разности зарядовой плотности для границ раздела с молибденом и вольфрамом. Как видно из рис. 4, сильная химическая связь на данных границах раздела имеет ионную природу. Интегрирование заряда в сфере вокруг атома кислорода показало наличие значительного зарядового переноса заряда от металла к кислороду порядка  $0.25\text{--}0.30$  электрона. Отметим, что заряд зависит сильно от радиуса сферы, поэтому его определение не может считаться однозначным. Использование метода Бадера [29] для определения зарядового переноса показало,

**Таблица 2.** Работа отрыва на границах раздела  $\text{Me}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$  с ОЦК-металлами ( $\text{Me} = \text{Nb, Ta, Mo, W}$ ). Значения в скобках были получены методом псевдопотенциала с приближением LDA для  $V_{\text{xc}}$

Интерфейс	Метод	$W_{\text{sep}}, \text{ J/m}^2$	
		$\text{Me}/(\text{ZrO}_2)_\text{O}$	$\text{Me}/(\text{ZrO}_2)_\text{Zr}$
$\text{Nb}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$	PAW-LDA	10.26(10.29)	3.71
	PAW-PBE	8.82	
	PPGGA-PBE	9.07 [17]	
$\text{Ta}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$	PAW-LDA	10.68	3.86
	PAW-PBE	9.30	
	PPGGA-PBE	10.88 [17]	
$\text{Mo}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$	PAW-LDA	9.80(9.94)	3.90
	PAW-PBE	8.65	
	PPGGA-PBE	9.08 [17]	
$\text{W}(001)/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$	PAW-LDA	(10.03)	3.97
	PAW-PBE	9.35	
	PPGGA-PBE	9.61 [17]	

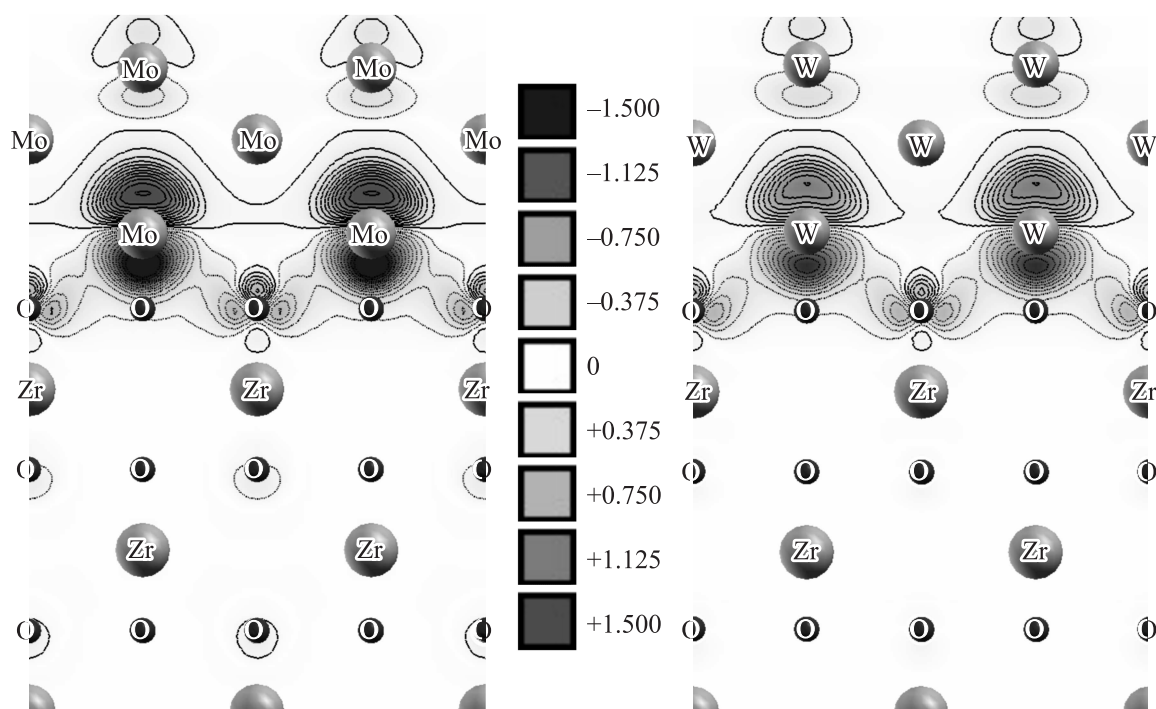


Рис. 4. Разность зарядовой плотности  $\Delta\rho$  на границах раздела  $\text{Mo}/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$  (слева) и  $\text{W}/\text{ZrO}_2(001)_\text{O}$  (справа).

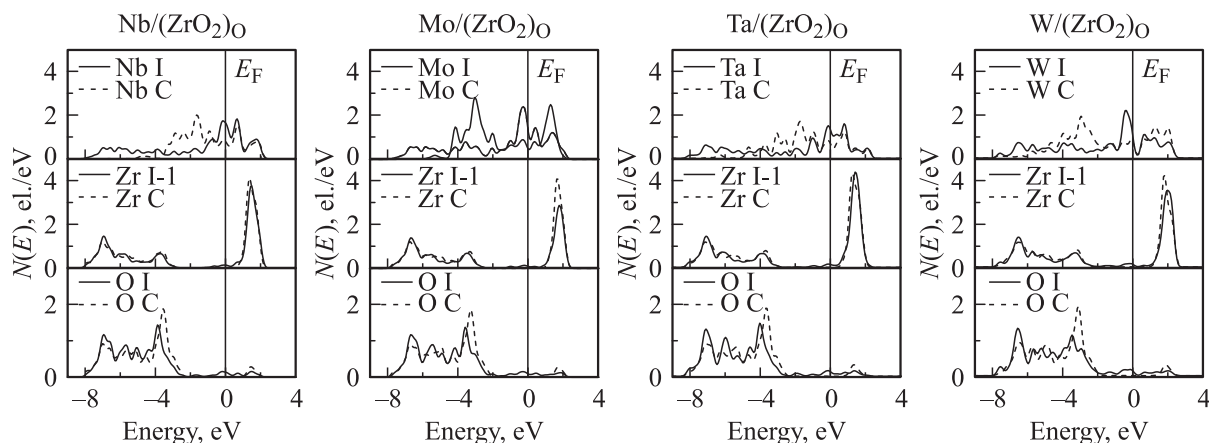


Рис. 5. Локальные ПЭС интерфейсных атомов на кислородном интерфейсе  $\text{MeZrO}_2(001)$  с ОЦК-сплавами. Символы I, I-1 и C обозначают атомы интерфейсного, второго от интерфейса и объемного слоев.

что еще больший заряд (0.50–0.58 el.) уходит от металла к атомам кислорода.

Усиление межатомного взаимодействия на границах раздела с ОЦК-металлами демонстрируют кривые плотностей состояний интерфейсных металлов (рис. 5). Из рисунка видно присутствие значительной плотности электронных состояний на уровне Ферми в отличие от ГЦК-металлов. Кроме того, имеется широкая металлическая валентная зона, которая распространяется до  $-9$  eV, что обуславливает более сильную гибридизацию металлических состояний с  $p$ -орбиталями кислорода, чем в случае ГЦК-металлов. Наведенные взаимодействием с металлом состояния в районе энергии Ферми присут-

ствуют как на локальных ПЭС кислорода, так и циркония. Полученные результаты несколько отличаются от результатов работы [17], хотя оба подхода демонстрируют подобные тенденции в изменениях адгезии в изученных материалах. Необходимо подчеркнуть, что в [17] была использована модель границы раздела с одним интерфейсом, кроме того, использовался другой программный код (SIESTA [30]) и отличные псевдопотенциалы.

Мы провели также изучение влияния легирующих оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на энергию отрыва пленки меди от подложки  $\text{ZrO}_2(001)$ . Для уменьшения концентрации дефектов объем вычислительной ячейки был

Таблица 3. Энергия отрыва (в  $J/m^2$ ) в идеальной и дефектной системе  $Cu(001)/ZrO_2(001)$ 

Интерфейс	Идеальный	О-вакансия	CaO	MgO	$Y_2O_3$
$Cu/ZrO_2(001)_{Zr}$	3.25	3.03	2.26	2.44	2.64
$Cu/ZrO_2(001)_O$	4.90	2.96	2.98	2.93	4.63
Cu1–O1	1.986	2.028–2.120	1.913–2.170	1.883–2.066	1.894–1.915
O1–Zr1	2.210	2.093–2.195	2.230–2.443	2.266–2.292	–
O1–Me1	–	–	2.411	2.059	2.388–2.411
Zr1–O2	2.217	2.105–2.287	2.068	2.070–2.141	–
Me1–O2	–	–	2.221–2.277	2.013–2.104	2.156–2.228
$d(Cu2-Cu1)$	1.826	1.827	1.778–1.804	1.635–1.815	1.902
$d(Cu1-O1)$	1.516	1.572–1.701	1.098–1.382	1.116–1.862	1.532
$d(O1-Zr1)$	1.265	1.107–1.236	1.782	1.250–1.815	–
$d(O1-Me1)$	–	–	1.865	1.444–2.009	1.575–1.655
$d(Zr1-O2)$	1.278	1.288–1.372	1.129–1.235	1.085–1.243	–
$d(Me1-O2)$	–	–	1.235–1.330	0.777–0.870	1.155–1.281

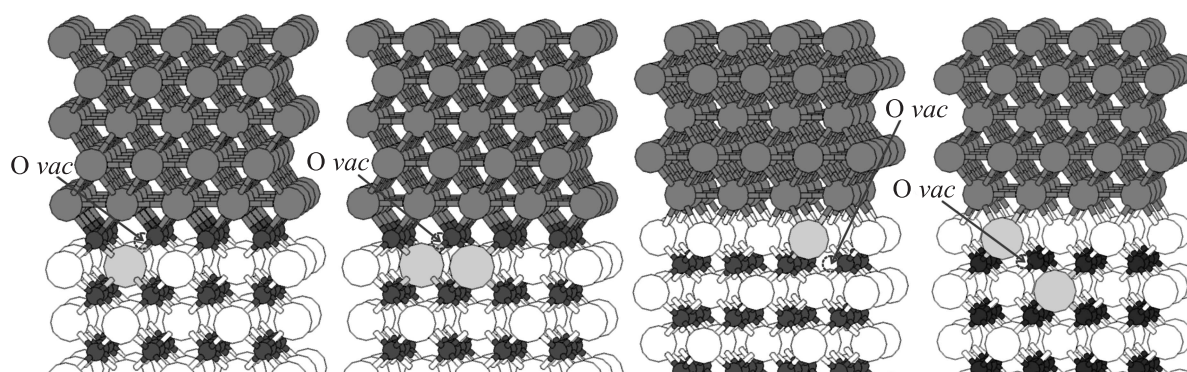
увеличен в 2 раза. Кроме того, в расчетах использовалась модель с одной границей, что позволило сохранить стехиометрический состав оксида. Отметим, что при изучении влияния дефектов на границе раздела никеля со стабилизированным иттрием диоксидом циркония (YSZ) авторы [2] искусственно удалили слой атомов кислорода на одной из границ, при этом они не описали детально процедуру релаксации пленок. Остается неясным, проводилась ли релаксация интерфейсных слоев на данной границе раздела или положения интерфейсных атомов циркония и никеля фиксировались? Фактически в подходе авторов работы [2] были две разных границы раздела.

В случае циркониевого интерфейса примеси замещения Ca, Mg и Y рассматривались нами в интерфейсном слое, а кислородная вакансия во втором от интерфейса слое. Напомним, что появление примесей замещения всегда сопровождается возникновением кислородных вакансий. При замещении одного из узлов циркония на магний или кальций в оксиде появляется одна кислородная вакансия. В этом случае система остается электронейтральной. Иттрием замещались два узла циркония, что также сопровождалось появлением одной вакансии. Положения примесей замещения и кислородных вакансий схематично показаны на рис. 6. Кислородная вакансия моделировалась удалением одного из четырех атомов кислорода. В табл. 3 приведены результаты влияния дефектов на энергию отрыва пленок меди, когда плоскость разрыва проходит как через связи Cu–O, так и Cu–Zr. Поскольку в первом случае наблюдается более существенное изменение структурных параметров, чем на циркониевом интерфейсе, то они также приведены в табл. 3.

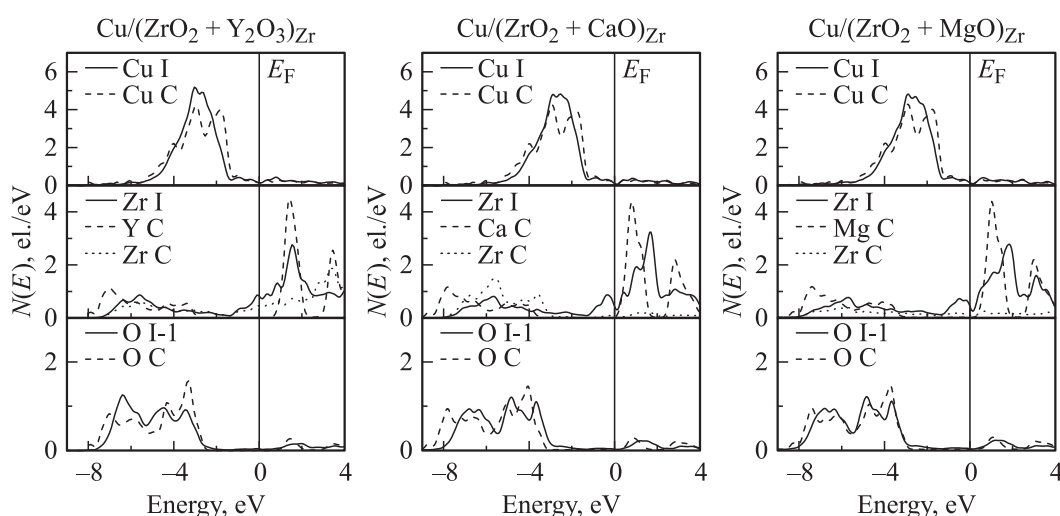
Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела  $Ni(Fe)/ZrO_2(001)$  достаточно детально обсуждалось в наших работах [11,12], поэтому мы кратко остановимся на этом вопросе. В целом нами было установлено, что появление кислородных вакансий приводит к уменьшению энергии адгезии на кислородном интерфейсе практически в 2 раза. Поскольку концентрация

кислородных вакансий в настоящих расчетах ниже, чем в [11,12], то эффект их влияния выражен в меньшей степени. Из табл. 3 видно, что энергия отрыва на кислородном интерфейсе уменьшается от 4.90 до 2.96  $J/m^2$ , что обусловлено частичным разрывом Cu–O-связей [12], а на циркониевом интерфейсе это изменение выражено существенно меньше ( $\sim 0.22 J/m^2$ ). Фактически появление кислородной вакансии ведет к тому, что на границе раздела появляются атомы циркония, координированные семью атомами кислорода. Напомним, что на идеальном интерфейсе каждый атом циркония восьмикратно координирован кислородом. Наблюдается значительное смещение атомов кислорода, как ближайших к вакансии, так и расположенных в последующих от интерфейса слоях. Это приводит к дисперсии межатомных длин связей кислорода как с медью (2.032–2.120 Å), так и с цирконием (2.094–2.195 Å). Кроме того, интерфейсное расстояние увеличивается от 1.52 до 1.70 Å, что коррелирует с уменьшением адгезии на кислородном интерфейсе. Небольшое увеличение длин связей Cu–O приводит к уменьшению длин связей Zr–O, что означает усиление их ковалентности, как и в моноклинной фазе диоксида циркония. Фактически кубическая фаза становится нестабильной и может произойти фазовое превращение в более стабильную моноклинную структуру.

В работе [2] предполагалось, что понижение  $W_{sep}$  на границе раздела никеля с YSZ в большей степени связано с понижением числа интерфейсных связей, а не с уменьшением взаимодействия Ni–O. Проведенный расчет величины, характеризующей прочность связи на интерфейсе, показал, что на идеальном и YSZ-интерфейсах прочность связи практически одинаковая [2]. Из табл. 3 видно, что значительно меньше понижается энергия отрыва в системе Cu/YSZ. Присутствие больших атомов иттрия на границе раздела влияет на длины межатомных связей, а также на положения ближайших соседей. Длины связей атомов иттрия с интерфейсными атомами кислорода (O1) на  $\sim 0.2$  Å больше, чем „задние“ связи Y–O2. Цифрами будем обозначать положения атомов в соответствующих слоях от границы раздела. Хотя



**Рис. 6.** Атомная структура границы раздела  $\text{Cu}(001)/\text{ZrO}_2(001)$  с примесями  $\text{CaO}$  ( $\text{MgO}$ ) или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (справа) на кислородном (слева) и на циркониевом (справа) окончаниях интерфейса.



**Рис. 7.** Локальные ПЭС интерфейсных атомов на циркониевом окончании границы раздела  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2(001)$  с примесями  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (слева),  $\text{CaO}$  (в центре) и  $\text{MgO}$  (справа). Символы I, I-1 и C обозначают атомы интерфейсного, второго от интерфейса и объемного слоев.

длины связей в парах  $\text{Cu}-\text{O}$  в системе  $\text{Cu}/\text{YSZ}$  уменьшаются на  $\sim 0.05-0.08 \text{ \AA}$  по сравнению с идеальным интерфейсом, а интерфейсное расстояние лишь незначительно меньше, но существенно возрастает межплоскостное расстояние между первым кислородным ( $\text{O1}$ ) и первым металлическим ( $\text{Me1}$ ) слоями: от  $1.265 \text{ \AA}$  (на идеальном интерфейсе) до  $1.575 \text{ \AA}$ . Эти факторы обуславливают небольшое понижение адгезии в данной системе (табл. 3). Легирование  $\text{ZrO}_2$  другими оксидами ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) приводит к большему понижению адгезии, что коррелирует с изменением структурных параметров на границах раздела (табл. 3). Видно, что расстояние между интерфейсными слоями  $\text{Cu1}$  и  $\text{O1}$  понижается по сравнению с идеальной системой, тогда как второе от интерфейса межплоскостное расстояние ( $\text{O1}-\text{Me1}$ ) увеличивается. Кальций в меньшей степени, чем иттрий или магний, влияет на положение атомов кислорода и циркония на „задних“ связях. В целом наблюдается смещение атомов кислорода, расположенных под вакансией, на  $0.10-0.13 \text{ \AA}$ , что значительно меньше, чем  $0.37 \text{ \AA}$  в

системе с кислородной вакансией. Значительное искажение в интерфейсных слоях было нами обнаружено и в случае системы с магнием. При этом один из атомов меди смещается вглубь оксида и связывается с цирконием подповерхностного слоя. Особенностью данной системы является то, что магний релаксирует вглубь оксида, что приводит к уменьшению межплоскостного расстояния ( $\text{Me1}-\text{O2}$ ) на  $0.4 \text{ \AA}$  по сравнению с идеальной системой. В целом поведение структурных параметров отражает изменения в механизме связи на интерфейсах. Отметим, что, несмотря на увеличение межплоскостного расстояния между интерфейсным кислородом и следующим металлическим слоем, содержащим примесь замещения, энергия отрыва по плоскости, проходящей через кислород и примесь (примесь  $\text{O1}$ ), значительно выше, чем по плоскости  $\text{Cu}-\text{O}$ . Например, в системе  $\text{Cu}/\text{YSZ}$  энергия отрыва пленок меди с интерфейсным слоем кислорода составляет  $5.64 \text{ J/m}^2$ .

Структурные параметры изменяются в меньшей степени на циркониевом интерфейсе, поэтому мы не оста-



навливаемся на их обсуждении. Отметим, что во всех случаях интерфейсное расстояние (Cu–Me) увеличивается, а появление вакансий во втором от интерфейса слое приводит к меньшим смещениям атомов кислорода в нижележащих атомных слоях. Необходимо также подчеркнуть, что примеси замещения в приповерхностных слоях способствуют увеличению объема ячейки и стабилизируют кубическую и тетрагональную фазы диоксида циркония. В то же время появление Ca, Mg или Y на узлах циркония ведет к уменьшению гибридных эффектов, что и обуславливает понижение энергии отрыва пленок на границах раздела. Уменьшение гибридизации орбиталей контактирующих атомов на циркониевом интерфейсе отражает кривые локальных плотностей состояний, приведенные на рис. 7, которые показывают как уменьшение перекрывания состояний, так и понижение плотности состояний на уровне Ферми. Видно, что число состояний Ca и Mg на уровне Ферми существенно меньше по сравнению с  $N(E_F)$  атомов Y или Zr.

## Заключение

Методами теории функционала плотности проведено систематическое изучение адгезионных свойств на границе раздела металл–диоксид циркония с ГЦК- и ОЦК-металлами. Установлены общие тенденции изменения  $W_{sep}$  в зависимости от структуры, состава интерфейсных слоев, электронной структуры металлов, дефектов. Показано, что сильная адгезия может быть достигнута на границах раздела с ОЦК-металлами середины  $d$ -периодов на кислородном окончании полярной поверхности  $ZrO_2(001)$ . Высокие значения адгезии пленок ОЦК-металлов по сравнению с ГЦК-металлами связаны с большим зарядовым переносом от металла к подложке, что приводит к увеличению вклада ионной составляющей в механизм химической связи на границах раздела. Показано, что в диоксиде циркония, стабилизированном легирующими добавками оксидов CaO, MgO,  $Y_2O_3$ , уменьшается критическое влияние кислородных вакансий в интерфейсных слоях на адгезию, поскольку примеси замещения влияют существенно на положения соседних атомов подложки и способствуют восстановлению межатомных интерфейсных связей. На циркониевом интерфейсе влияние кислородных вакансий на адгезию выражено в меньшей степени, тогда как уменьшение гибридизации орбиталей контактирующих атомов вследствие появления примесей замещения существенней отражается на  $W_{sep}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00523). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Томского государственного университета.

## Список литературы

- [1] *Finnis M.W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 5811–5836.
- [2] *Muñoz M.C., Gallego S., Beltrán J.I., Cerdá J.* // Surf. Sci. Rep. 2006. Vol. 61. P. 303–344.
- [3] *Moorhead A.J., Kim H.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. P. 1349.
- [4] *Klomp J.T.* // Surfaces and interfaces of ceramic materials. Norwell, MA: Kluwer, 1989. 806 с.
- [5] *Kruse C., Finnis M.W., Lin J.S., Paine M.C., Milman V., de Vita A., Gilan J.* // Phil. Mag. 1996. Vol. 73. P. 377–383.
- [6] *Batirev I., Alavi A., Finnis M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 1510–1513.
- [7] *Zhukovskii Y.F., Kotomin E.A., Herschend B., Hermanson K., Jacobs P.W.M.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 513. P. 343–358.
- [8] *Feng J., Zhang W., Jiang W.* // Phys. Rev. B 2005. Vol. 72. P. 115423–1–8.
- [9] *Christensen A., Carter E.A.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 5816–5831.
- [10] *Beltrán J.I., Gallego S., Cerdá J., Muñoz M.C.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 075401–1–5.
- [11] *Еремеев С.В., Немирович-Данченко Л.Ю., Кулькова С.Е.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 3. С. 523–532.
- [12] *Eremeev S.V., Schmauder S., Hocker S., Kulkova S.E.* // Surf. Sci. 2009. Vol. 603. P. 2218–2225.
- [13] *Ladas S., Sotiropoulou D.* // Surf. Sci. 1998. Vol. 408. P. 182–189.
- [14] *Harel S., Mariot J.M., Hague C.F.* // Surf. Sci. 1992. Vol. 269–270. P. 1167–1172.
- [15] *Ruff O., Ebert F.* // Anorg. Z. Allg. Chem. 1929. Vol. 180. P. 19–23.
- [16] *Beltrán J.I., Gallego S., Cerdá J., Muñoz M.C.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 2737–2740.
- [17] *Beltrán J.I., Muñoz M.C.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 245417–1–14.
- [18] *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
- [19] *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15–50.
- [20] *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
- [21] *Kresse G., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. Vol. 6. P. 8245–8258.
- [22] *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 17953–17979.
- [23] *Kresse G., Joubert J.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 1758–1775.
- [24] *Ceperley D.M., Alder B.J.* // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 566–569.
- [25] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
- [26] *Eremeev S., Schmauder S., Hocker S., Kulkova S.* // Physica B. 2009. Vol. 404. P. 2065–2071.
- [27] *Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Hocker S., Schmauder S.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 12. С. 2421–2427.
- [28] *Мельников В.В., Кулькова С.Е.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. Вып. 2. С. 345–354.
- [29] *Tang W., Sanville E., Henkelman G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 084204.
- [30] *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 2745–2780.