

Электронная структура и адгезия на границах раздела металл—оксид алюминия

© С.Е. Кулькова^{1,2}, С.В. Еремеев^{1,2}, S. Hocker³, S. Schmauder³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

² Томский государственный университет,
Томск, Россия

³ Institute of Materials Testing, Materials Science and Strength of Materials, University of Stuttgart,
Stuttgart, Germany

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2010 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2010 г.)

Представлены результаты систематического анализа атомной и электронной структуры границ раздела $Me/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) для двух серий изоэлектронных металлов ($Me = \text{Cu, Ag, Au}$ и Ni, Pd, Pt) в зависимости от окончания оксидной подложки и конфигурации металлических пленок. Расчеты выполнены методом псевдопотенциала в плосковолновом базисе. Рассчитана энергия адгезии металлических пленок в зависимости от плоскости разрыва. Показано, что энергия адгезии максимальная на кислородном интерфейсе, что обусловлено ионной составляющей в химической связи на данной границе раздела. Для алюминиевого и обогащенного алюминием интерфейса характерен металлический тип связи. Проведен анализ локальных плотностей электронных состояний и зарядового распределения вблизи границ раздела. Показано, что появление кислородных вакансий на границах раздела существенно ослабляет адгезию за счет частичного разрыва $Me\text{—O}$ -связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00523а) и DGF (Schm 746/87-1). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

1. Введение

Структурные и физико-химические свойства металлических оксидов остаются в центре внимания как экспериментальных, так и теоретических исследований, что обусловлено их важными технологическими приложениями в микроэлектронике, лазерной оптике, химии, физике высоких давлений, медицине и других отраслях [1]. Поскольку явления на границах раздела металл—оксид важны для технологических приложений и производства материалов, они достаточно интенсивно исследуются в последние годы методами теории функционала электронной плотности [2–13]. Наибольшее число работ посвящено изучению электронной структуры поверхности (0001) оксида алюминия со структурой корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), материала, имеющего высокий модуль упругости (320 GPa), а также границы раздела $\text{Nb}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), на которой обнаружена высокая энергия адгезии $\sim 9.8\text{--}10.6 \text{ J/m}^2$ [2,3,5,6,13]. Несмотря на возросшее в последнее десятилетие число публикаций, механизмы химической связи на металлооксидных границах остаются не до конца ясными. Имеющиеся результаты исследования адгезии на границах раздела различаются как величинами энергий, так и выводами о стабильности различных атомных конфигураций пленок на интерфейсах и даже механизмами химической связи. Например, разница в рассчитанных значениях энергии адгезии пленки меди от кислородного окончания поверхности составляет $\sim 1.4 \text{ J/m}^2$ [8,12], а значения на алюминиевом

окончании поверхности [4,8] существенно отличаются от экспериментальных данных. Практически одинаковые значения (0.672 и 0.679 J/m^2 [7]) были получены для серебра на границе раздела с алюминиевым и обогащенным алюминием окончаниями, тогда как в работе [11] получена разница $\sim 1.5 \text{ J/m}^2$. Следует подчеркнуть, что в имеющихся теоретических работах наблюдается различие в значениях релаксации интерфейсных слоев, расщепления первого металлического слоя и других структурных и электронных характеристиках. Поскольку на механизм связи металлических атомов и 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.

Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры границ раздела $Me(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) с двумя сериями изоэлектронных металлов Ni, Pd, Pt (далее первая серия) и Cu, Ag, Au (вторая серия), в том числе и при наличии интерфейсных дефектов, а также определение электронных и структурных факторов, ответственных за связь металл—оксид.

2. Методика расчета

Атомная и электронная структура трех возможных окончаний поверхности оксида алюминия со структу-

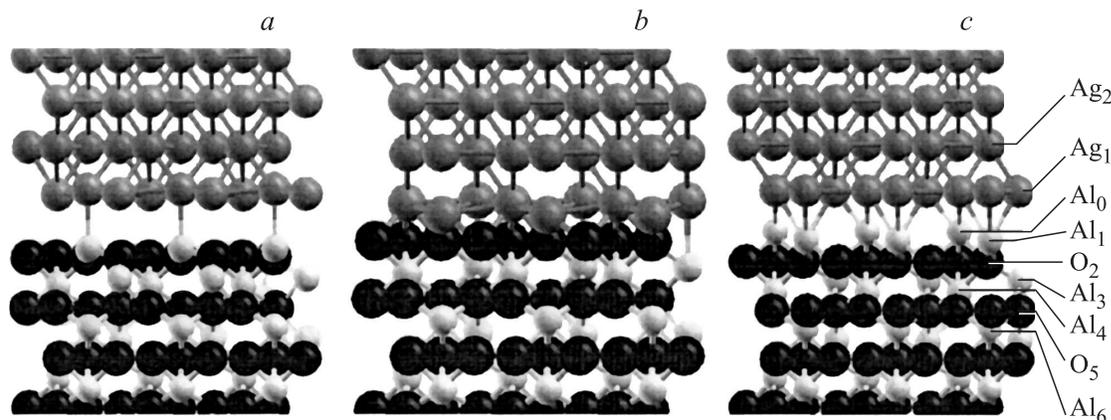


Рис. 1. Атомная структура границы раздела $Me(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. *a* — Me в Al-top конфигурации на оксидной поверхности, оканчивающейся Al ($Me/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Al}}$); *b* — Me в Al-top конфигурации на кислородном окончании поверхности ($Me/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{O}}$); *c* — Me в ямочной H -позиции на поверхности, оканчивающейся двойным слоем алюминия ($Me/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{Al}_2}$).

рой корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, а также границ раздела $Me(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ исследовалась в рамках псевдопотенциального подхода, реализованного программным кодом VASP [14–17], с приближением обобщенного градиента [18] для обменно-корреляционного функционала. Граница раздела моделировалась многослойными повторяющимися пленками, содержащими оксид и две металлические пленки на обеих сторонах оксида. Между металлическими пленками был промежуток вакуума $\sim 8 \text{ \AA}$, чтобы исключить взаимодействие атомов металла на двух поверхностях. В отличие от модели, использованной в [13], где слоями металла заполняется все пространство ячейки между оксидными поверхностями и имеется проблема с правильной предварительной оценкой интерфейсного объема, настоящий подход свободен от данных недостатков. Расчетная ячейка для описания оксида алюминия с алюминиевым окончанием поверхности содержала шесть слоев атомов кислорода по три атома в слое и 12 атомных слоев алюминия (по одному атому в слое). Для поверхности, оканчивающейся двойным слоем алюминия или кислородом, число слоев алюминия увеличивалось или уменьшалось на два слоя соответственно. Толщина металлических пленок была ограничена четырьмя атомными слоями с каждой стороны оксидной пленки. Структурные параметры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равны $a = 4.763 \text{ \AA}$ и $c = 13.003 \text{ \AA}$. При рассмотрении металлических пленок на оксидной подложке учитывалось их тетрагональное искажение. Параметры решеток металла были растянуты в случае Cu (6.34%), Ni (9.48%) и сжаты для Ag (–6.70%), Au (–7.00%). Для Pd (0.05%) и Pt (0.91%) имеется хорошее согласие параметров металла и оксида. Для каждого окончания поверхности оксида рассматривались три конфигурации металлической пленки: над атомами алюминия (Al-top) или кислорода (O-top), а также ямочная (H) позиция. Структура границы раздела оптимизировалась с использованием сетки k -векторов $4 \times 4 \times 1$ до достижения минимальных сил на атомах, не превышающих 0.01 eV/\AA . Атомные структуры некоторых возмож-

ных конфигураций металлических пленок на границе раздела $Me(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 1.

Энергия адгезии (или идеальная работа отрыва) рассчитывались по формуле

$$W_{\text{sep}} = (E_1 - E_2 - E_{12})/2A, \quad (1)$$

где E_{12} — полная энергия суперъячейки, содержащей оксид и металлические пленки, E_1 и E_2 — полные энергии той же ячейки, содержащей только один оксид или металлические пленки, A — площадь границы раздела, делитель 2 учитывает наличие двух эквивалентных границ раздела в суперъячейке. При моделировании кислородных вакансий на границе раздела их концентрация составляла одну вакансию на рассматриваемую площадь границы раздела.

3. Результаты и обсуждение

Прежде всего нами были определены наиболее стабильные конфигурации металлических пленок $Me(111)$ на разных окончаниях оксидной поверхности. Как видно из табл. 1, на алюминиевом интерфейсе металлы Ni, Pd, Pt и Cu предпочитают вершинную O-top конфигурацию над атомами кислорода, что согласуется с результатами работы [10] для Ni и Cu. Выигрыш в энергии данной конфигурации в случае меди по сравнению с Al-top конфигурацией составляет 0.13 eV/atom (значение дано на поверхностный атом металла), тогда как большая разница (0.45 eV/atom) найдена в случае пленки никеля. В работе [7] H -конфигурация для пленки Ag(111) была найдена более стабильной. Однако настоящие расчеты показывают, что как для пленки Ag, так и для Au Al-top конфигурация является наиболее стабильной среди трех рассмотренных конфигураций. Данный вывод находится в согласии с результатами работы [11]. Отметим, что Pt при монослойном покрытии также предпочитает Al-top конфигурацию. В этом случае наши результаты для

Таблица 1. Стабильные конфигурации металлических пленок на границах раздела $Me(111)/Al_2O_3(0001)$

$Me(111)/Al_2O_3(0001)$	Al-окончание	Al2-окончание	O-окончание
Ni/ Al_2O_3	O-top O-top [10]	<i>H</i>	Al-top
Pd/ Al_2O_3	O-top	<i>H</i>	O-top
Pt/ Al_2O_3	O-top	<i>H</i>	O-top
Cu/ Al_2O_3	O-top O-top [10]	<i>H</i>	Al-top <i>H</i> [10]
Ag/ Al_2O_3	Al-top <i>H</i> [7] Al-top [11]	<i>H</i> <i>H</i> [11]	Al-top Al-top [11]
Au/ Al_2O_3	Al-top Al-top [11]	<i>H</i> <i>H</i> [11]	Al-top Al-top [11]

монослоя Pt и Ag согласуются с данными работы [19]. Аналогичный результат был получен для монослоя Ag в работе [9], в которой использовался метод Хартри–Фока с учетом электронных корреляций.

Все изученные металлы на обогащенном алюминием интерфейсе (поверхность оксида оканчивается двойным слоем алюминия — Al₂-окончание) предпочитают ямочную *H*-конфигурацию, что согласуется с результатами для пленок серебра и золота [11]. Однако разница между энергией данной конфигурации и O-top мала и составляет 0.02 и 0.05 eV в случае пленок серебра и меди соответственно.

Все металлы, изоэлектронные Cu, предпочитают Al-top конфигурацию в случае границы раздела, оканчивающейся кислородом, тогда как среди металлов первой серии только для Ni(111) данная конфигурация наиболее стабильна. Для палладия и платины, изоэлектронных никелю металлов, более предпочтительной является O-top конфигурация. Отметим, что для Cu(Al_2O_3)_O в работе [10] более стабильной была найдена *H*-конфигурация, при этом авторы подчеркивали незначительную энергетическую разность между *H*- и O-top конфигурациями. В нашем расчете разность между O-top и *H*-конфигурациями существенна и составляет ~ 0.20 eV/atom. В то же время для многослойного покрытия меди разность между *H*- и O-top конфигурациями действительно незначительна (~ 0.04 eV/atom).

Как видно из рис. 1, в случае Al-top конфигурации пленок на алюминиевом или кислородном окончании при релаксации границ раздела наблюдается расщепление первого металлического слоя. В случае алюминиевого интерфейса данное расщепление для серебра и золота составляет 0.88 и 0.66 Å соответственно. Как правило, второй от границы раздела металлический слой практически плоский. В целом, металлические атомы на подложке с алюминиевым окончанием стремятся сохранить те же межатомные расстояния, что и в объемных металлах. Необходимо отметить существенное увеличение расстояния между атомами Al и O, которые в случае

чистой поверхности лежат практически в одном слое. На кислородном окончании границы раздела первый металлический слой для конфигурации Al-top также расщеплен, поскольку один из атомов пленки стремится занять позицию следующего алюминиевого атома. Рассчитанное значение расщепления 0.46 Å для Ni сравнимо с величиной 0.57 Å для Cu, но существенно меньше значений, полученных для Ag и Au (0.82 и 1.06 Å соответственно). Настоящий расчет демонстрирует наличие плоского первого металлического слоя на границе раздела, обогащенной алюминием.

Для анализа механизмов связи на различных интерфейсах рассмотрим распределение разностной зарядовой плотности $\Delta\rho(r) = \rho_{ox}(r) + \rho_{Me}(r) - \rho_{Me/ox}(r)$ на границах раздела на примере меди (рис. 2). Так, в случае Cu/(Al_2O_3)_{Al} наряду с металлическим типом связи между алюминием и медью наблюдается слабая ионная связь атомов меди с кислородом второго от границы раздела слоя. Стабильность O-top конфигурации пленок может быть обусловлена именно усилением ионной составляющей. Большее расстояние (2.32 Å) между металлическим и алюминиевым слоем, чем межатомные расстояния в оксиде (0.42 Å), коррелирует с более слабой Cu–Al-связью по сравнению со связью Al–O в оксиде. Увеличение расстояния между Ag(Au) в расщепленном слое и алюминием приводит к ослаблению ионной составляющей. Изменение локальных плотностей состояний неэквивалентных атомов металла в интерфейсном слое приводит к их поляризации, что наряду с гибридизацией *s*, *d*-орбиталей Ag(Au) с *s*, *p*-орбиталями Al может обеспечить предпочтительность Al-top конфигурации с данным случае. В случае монослойного покрытия взаимодействие металлического слоя с оксидной подложкой имеет более выраженный ионный характер [13], чем для толстых пленок, в которых усиливается металлическая связь между атомами в пленках, что в свою очередь ослабляет связь металлов с кислородом второго от границы раздела слоя. В целом на алюминиевом интерфейсе следует выделить следу-

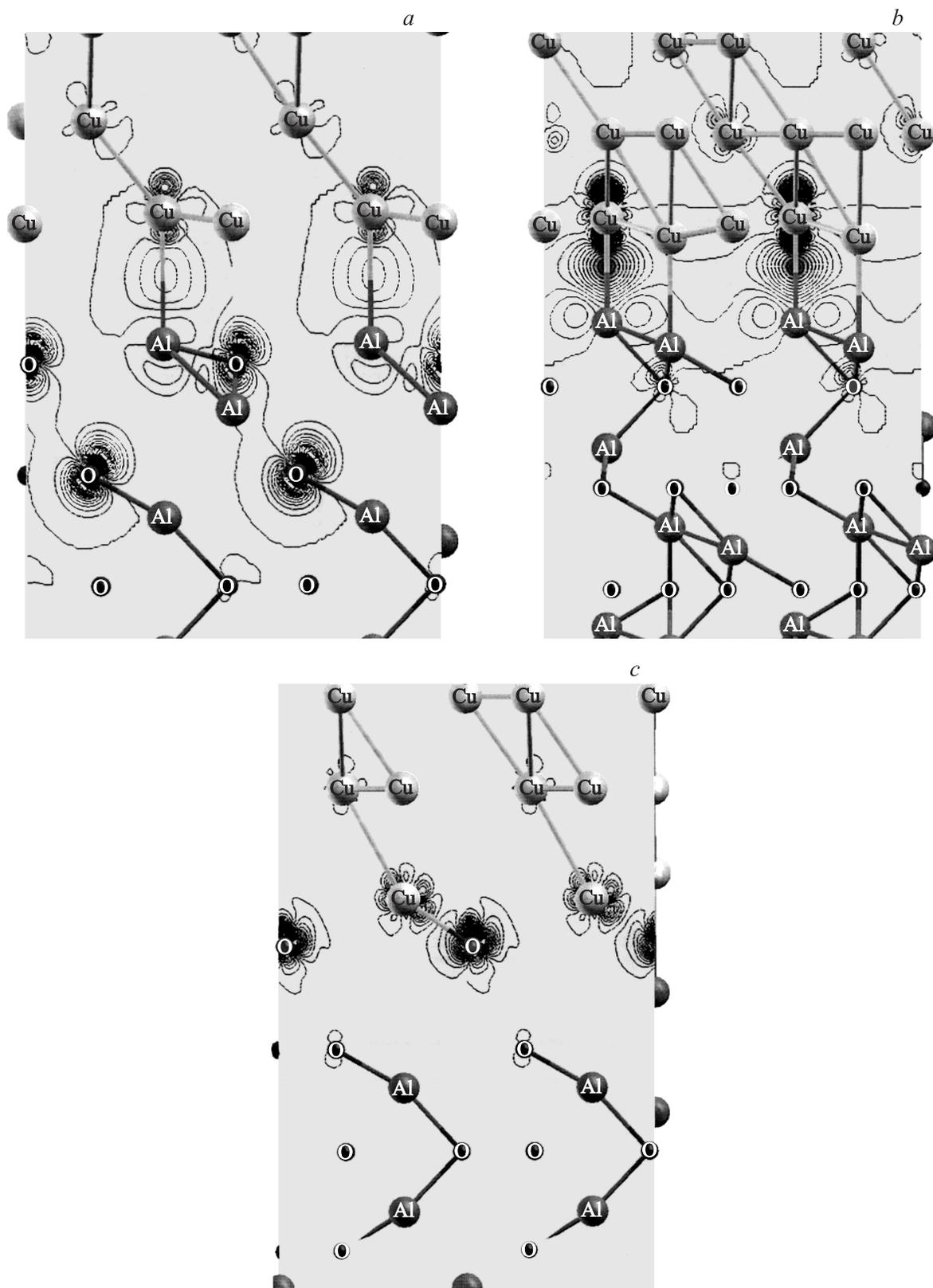


Рис. 2. Разность зарядовой плотности $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{ox}}(r) + \rho_{\text{Me}}(r) - \rho_{\text{Me/ox}}(r)$ на трех окончаниях границы раздела Cu(111)/ α -Al₂O₃(0001) в плоскости, перпендикулярной границе раздела и проходящей через интерфейсные атомы. *a* — Al-top конфигурации пленки на интерфейсе Cu/(Al₂O₃)_{Al}; *b* — H-конфигурация на обогащенном алюминием интерфейсе Cu/(Al₂O₃)_{Al2}; *c* — Al-top конфигурация на кислородном интерфейсе Cu/(Al₂O₃)_O.

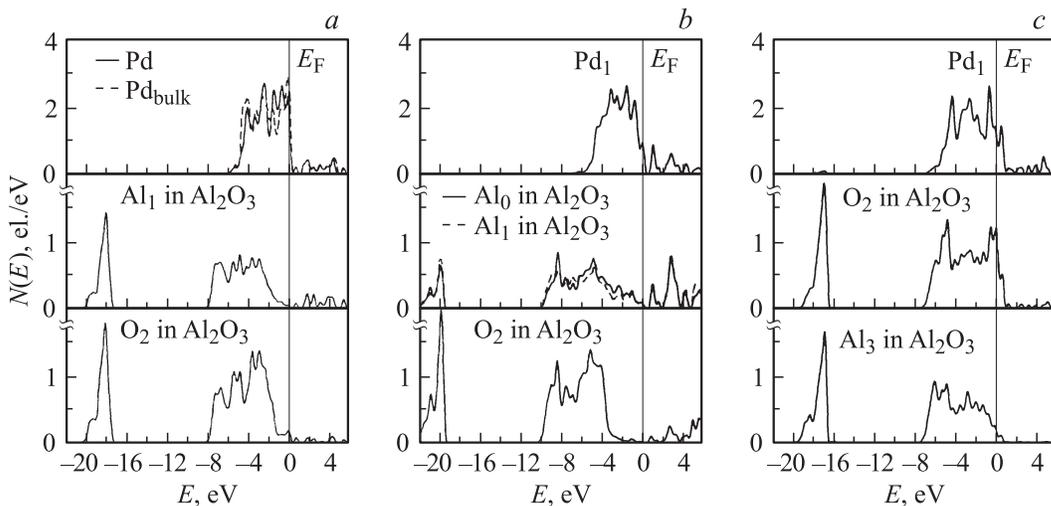


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний интерфейсных атомов на границе раздела Pd(111)/ α -Al₂O₃(0001). *a* — O-top конфигурация на интерфейсе Pd/(Al₂O₃)_{Al}; *b* — H-конфигурация на обогащенном алюминием интерфейсе Pd/(Al₂O₃)_{Al2}; *c* — O-top конфигурация на кислородном интерфейсе Pd/(Al₂O₃)_O. Нумерация интерфейсных атомов дана в соответствии с рис. 1.

ющие типы связи: металлическая *Me*–Al-связь, поляризация атомов пленок и слабая ионная *Me*–O-связь. Для интерфейса, обогащенного алюминием, происходит усиление металлической связи, что наглядно видно из рис. 2, *b*. И, наконец, на кислородном окончании границы раздела преобладает ионный тип связи, обусловленный зарядовым переносом от металла к подложке (рис. 2, *c*).

Изменение типа связи в зависимости от атомного состава границы раздела можно также проиллюстрировать кривыми локальных плотностей электронных состояний (ПЭС) интерфейсных атомов. В качестве примера на рис. 3 приведены результаты расчета локальных ПЭС для границы раздела Pd/Al₂O₃(0001). Из рис. 3, *a* видно, что имеются незначительные изменения локальных ПЭС атомов палладия вблизи границы раздела по сравнению с объемом. При этом наблюдается относительно слабое перекрывание состояний Pd и Al. В пленках Ag и Au, где реализуется Al-top конфигурация, на алюминиевом интерфейсе наблюдается большее изменение локальных ПЭС, а также сдвиг центра тяжести валентной зоны ближайшего к интерфейсу атома металла к уровню Ферми. Из рис. 3, *b* видно, что металлическая связь усиливается для обогащенного алюминием интерфейса за счет большего перекрывания состояний *Me* и интерфейсного слоя Al. При этом кислородная зона сдвигается от уровня Ферми, что уменьшает перекрывание *Me*–O-орбиталей. Для кислородного интерфейса (рис. 3, *c*) наблюдается значительный сдвиг локальных ПЭС атомов кислорода к уровню Ферми и сильная гибридизация орбиталей кислорода и атомов палладия. Подобные тенденции получены для всех рассмотренных нами металлов. При этом локальные ПЭС металлов второй серии расположены ближе к уровню Ферми по сравнению с металлами первой серии, что обуславливает их большую химическую активность на границах раздела.

Значения энергии отрыва металлических пленок от оксидных подложек представлены в табл. 2. Наибольшие энергии отрыва получены, как и ожидалось из анализа электронных характеристик, для границ раздела *Me*/(Al₂O₃)_O, что указывает на важность ионной составляющей в химической связи для сильной адгезии на металлооксидных границах раздела. Интересно от-

Таблица 2. Энергия адгезии пленок (J/m²) на стабильных границах раздела *Me*/Al₂O₃(0001)

Граница раздела	Al-окончание	Al2-окончание	O-окончание
Ni/Al ₂ O ₃	1.24	3.91	5.82
	1.30 [10]	3.78 [10]	6.84 [10]
эксперимент	1.11 [20], 1.17 [21]		
Pd/Al ₂ O ₃	0.90	4.66	4.80
	1.05 [22]		
Pt/Al ₂ O ₃	0.74	4.84	5.23
	0.57 [19]		
Cu/Al ₂ O ₃	0.47	2.50	5.79
	0.58 [10]	2.66 [10]	5.94 [10]
	0.9 [4]		5.62 [8]
	1.02 [8]		
эксперимент	0.44–0.50 [20,21]		
Ag/Al ₂ O ₃	0.41	1.80	4.03
	0.33 [11]	1.83 [11]	3.93 [11]
	0.672 [7]	0.679 [7]	4.7 [9]
	0.27 [9]		
	0.36 [19]		
Au/Al ₂ O ₃	0.17	1.92	2.64
	0.29 [11]	2.31 [11]	2.78 [11]
эксперимент	0.3–0.43 [23]		

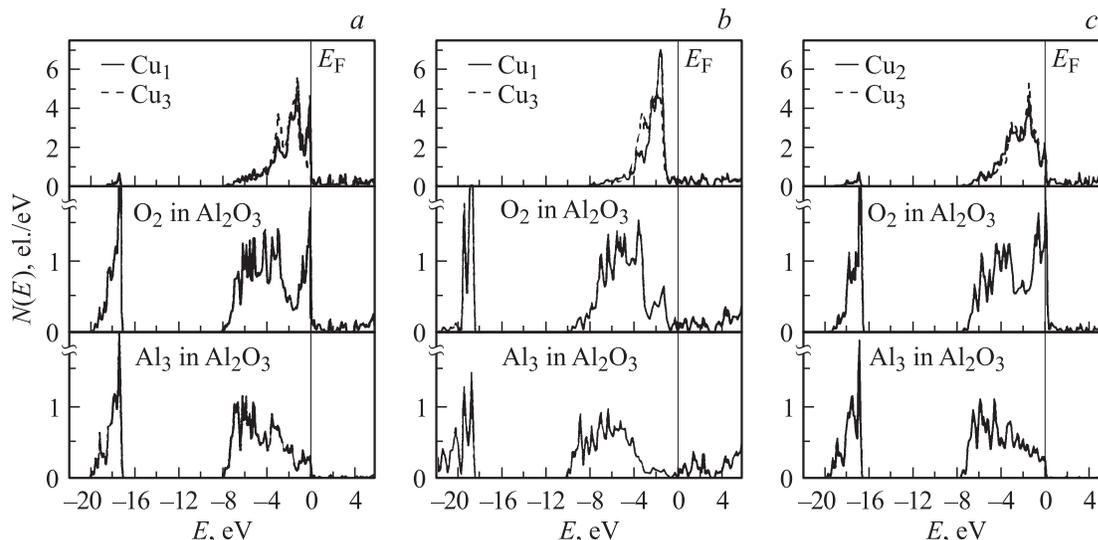


Рис. 4. Локальные плотности состояний интерфейсных атомов на идеальной границе раздела $\text{Cu}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$ (a), с кислородными вакансиями (b) и вакансией в первом слое медной пленки (c). Нумерация интерфейсных атомов дана в соответствии с рис. 1. Символы Cu_1 , Cu_2 и Cu_3 отвечают различным атомам первого металлического слоя.

метить, что наибольшие значения W_{sep} были получены для границ раздела с никелем и медью. Полученное нами значение энергии отрыва для пленки никеля практически на 1 J/m^2 меньше, чем в [10], хотя результаты для других $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ интерфейсов находятся в хорошем согласии с данными [10]. Отметим, что значения энергии отрыва несколько понижаются для пленок с изоэлектронными никелю металлами. Существенно большее понижение энергии отрыва наблюдается для второй серии, где на кислородном интерфейсе более стабильной является Al-тор конфигурация, что и обуславливает резкое понижение W_{sep} . Наименьшие значения энергии отрыва металлических пленок получены для интерфейсов с алюминиевым окончанием, при этом результаты для первой серии металлов (Ni, Pd, Pt) практически в 2 раза превосходят результаты, полученные для второй серии металлов (Cu, Ag, Au), что обусловлено наличием практически полностью заполненной d -зоны для данных металлов. Полученные результаты в основном находятся в хорошем согласии с экспериментом [20,21], за исключением золота, для которого рассчитаны меньшие значения, чем в эксперименте [23]. Следует отметить, что в целом энергии адгезии в случае обогащенного алюминием интерфейса имеют промежуточные значения, однако для Pd, Pt и Au они близки к результатам, полученным для кислородного интерфейса. Кроме того, дальнейшее заполнение d -оболочки металлов во второй серии способствует ослаблению химической связи на всех изученных границах раздела по сравнению с первой серией.

Поскольку кислородные вакансии могут существенно влиять на химическую связь на границах раздела, нами были проведены расчеты энергии отрыва с учетом вакансий в интерфейсных слоях на границе раздела с кислородным окончанием. Было получено, что кисло-

родные вакансии уменьшают величину W_{sep} практически в 2 раза. Так, например, значения энергии отрыва, равные 2.49 и 2.01 J/m^2 , были рассчитаны для $\text{Cu}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$ и $\text{Ag}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$. Природу понижения адгезии при наличии кислородных вакансий можно понять из анализа плотностей электронных состояний. Из сравнения рис. 4, a и b видно, что наблюдается существенное изменение локальной ПЭС кислорода, а именно сдвиг валентной зоны кислорода от уровня Ферми, что уменьшает гибридизацию p -состояний кислорода с s, d -орбиталями металла. В то же время вакансии в металлических пленках вблизи кислородного интерфейса в меньшей степени влияют на структуру ПЭС кислорода и ближайших к интерфейсу атомов меди. Видно (рис. 4, c), что локальные ПЭС металлических атомов претерпевают меньшее изменение по сравнению с рассмотренным выше случаем. Можно отметить понижение плотности состояний на уровне Ферми и уширение валентной зоны атомов меди. Такие же незначительные изменения наблюдаются и для локальной ПЭС кислорода в данном случае. Таким образом, уменьшение числа $\text{Me}-\text{O}$ -связей на интерфейсе за счет кислородных вакансий существенно отражается на энергии адгезии на кислородном окончании границы раздела, тогда как вакансии в интерфейсном слое металлических пленок в меньшей степени влияют на адгезию на границах раздела (уменьшение энергии отрыва составляет $0.7-0.8 \text{ J/m}^2$).

4. Заключение

Проведено сравнительное изучение атомной и электронной структуры границ раздела между двумя сериями изоэлектронных металлов и оксидом алюминия со структурой корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ в зависимости

от окончания оксидной подложки и конфигурации металлических пленок. Показано, что стабильной конфигурацией на алюминиевом интерфейсе в случае металлов, изоэлектронных никелю, является вершинная О-тор конфигурация. Стабильность данной конфигурации обеспечивается наряду с металлической связью ионной составляющей за счет взаимодействия ближайших к интерфейсу атомов пленки с кислородом второго слоя. Для пленок Ag и Au более стабильной является Al-top конфигурация, что обусловлено ослаблением взаимодействия металлических атомов с кислородом вследствие увеличения расстояния между атомами пленки и кислородным слоем. В этом случае основным механизмом химической связи является гибридизация металлических Me –Al-орбиталей и поляризация Me -атомов. В случае обогащенного алюминием интерфейса преобладает металлический тип связи. Ионный тип химической связи является основным на кислородных интерфейсах. Поскольку один из интерфейсных атомов металла стремится занять позицию алюминия на данной границе раздела, это вызывает расщепление интерфейсного металлического слоя и приводит к повышению адгезии на границе раздела. Наличие дефектов и прежде всего кислородных вакансий ведет к существенному уменьшению энергии адгезии вследствие частичного разрыва связей металл–кислород. Анализ электронных характеристик показал, что в этом случае уменьшается перекрывание орбиталей кислорода и металла вследствие значительного смещения валентной зоны кислорода от уровня Ферми. В целом проведенное исследование позволило вскрыть микроскопическую природу взаимодействия на границах раздела металл–оксид, что важно для понимания путей повышения адгезии на границах раздела.

Список литературы

- [1] J.T. Klomp. Surfaces and interfaces of ceramic materials / Ed. L.C. Dufour. Kluwer, Norwell, MA (1989).
- [2] M.W. Finnis. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 5811 (1996).
- [3] C. Kruse, M.W. Finnis, J.S. Lin, M.C. Paine, V. Milman, A. de Vita, J. Gilan. Phil. Mag. **73**, 377 (1996).
- [4] G.L. Zhao, J.R. Smith, J. Reynolds, D.J. Srolovitz. Interface Sci. **3**, 289 (1996).
- [5] I. Batirev, A. Alavi, M. Finnis. Phys. Rev. Lett. **82**, 1510 (1999).
- [6] W. Zhang, J.R. Smith. Phys. Rev. B **61**, 16 883 (2000).
- [7] W. Zhang, J.R. Smith. Phys. Rev. Lett. **85**, 3225 (2000).
- [8] I. Batyrev, L. Kleinman. Phys. Rev. B **64**, 03 310 (2001).
- [9] Y.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, B. Herschend, K. Hermansson, P.W.M. Jacobs. Surf. Sci. **513**, 343 (2002).
- [10] W. Zhang, J.R. Smith, A.G. Evans. Acta Mater. **50**, 3816 (2002).
- [11] J. Feng, W. Zhang, W. Jiang. Phys. Rev. B **72**, 115 423 (2005).
- [12] S.V. Dmitriev, N. Yoshikava, M. Kohyama, S. Tanaka, R. Yang, Yu. Kagawa. Acta Mater. **52**, 1959 (2004).
- [13] С.В. Еремеев, Л.Ю. Немирович-Данченко, С.Е. Кулькова. ФТТ **50**, 523 (2008).
- [14] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [15] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **49**, 14 251 (1994).

- [16] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [18] J.P. Perdew. Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [19] C. Verdozzi, D.R. Jennison, P.A. Shulz, M.P. Sears. Phys. Rev. Lett. **82**, 799 (1999).
- [20] D. Chatain, L. Coudurier, N. Eustathopoulos. Phys. Rev. Appl. **78**, 439 (1988).
- [21] J.G. Li, L. Coudurier, N. Eustathopoulos. Mater. Sci. **24**, 1109 (1989).
- [22] A. Bogicevic, D.R. Jennison. Phys. Rev. Lett. **82**, 4050 (1999).
- [23] D. Chatain, F. Chabert, V. Ghetta, J. Fouletier. J. Am. Cer. Soc. **77**, 197 (1994).