

05.2;06.5

Адгезия на границе раздела Ta(Mo)/NiTi© А.В. Бакулин^{1,2}, С.Е. Кулькова^{1,2}¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 27 марта 2019 г.

Принято к публикации 27 марта 2019 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности изучена атомная и электронная структура границ раздела $Me(110)/NiTi(110)$ и $TiO_2(100)/Me(110)$, где $Me = Ta, Mo$. Показано, что формирование на границе раздела металл–сплав промежуточных оксидных слоев может приводить к понижению адгезии на интерфейсе.

Ключевые слова: NiTi, граница раздела, адгезия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.12.47917.17661

Известно, что интерметаллические сплавы на основе NiTi обладают уникальными механическими свойствами, в том числе эффектом памяти формы и сверхпластичностью. В связи с этим они нашли практическое применение в различных отраслях современной индустрии. Штифты, различные фиксаторы, дентальные и костные импланты из никелида титана широко используются в медицине. Взаимодействие между материалом, из которого изготовлен имплант, и человеческими клетками является основной проблемой для медицинских приложений. Считается, что биосовместимость NiTi с человеческими клетками — результат образования тонкой инертной пленки TiO_2 на его поверхности, которая препятствует выходу никеля [1]. Авторы [2] на основе экспериментальных исследований проволок из NiTi с оксидными слоями разной толщины и термодинамического анализа сделали вывод, что выход Ni на поверхность сплава может быть предотвращен, если она полностью окисляется. Известно, что титан при взаимодействии с кислородом может образовывать на поверхности NiTi шкалу оксидов титана (Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2), которая зависит от способов обработки поверхности [1]. Поскольку наличие токсичного элемента Ni в сплаве ограничивает его медицинское применение, улучшение биосовместимости и коррозионной стойкости NiTi является важной задачей современного материаловедения [3]. Это может быть достигнуто модификацией поверхности сплава, поскольку только она или несколько поверхностных слоев находятся в контакте с человеческими клетками. Для модификации поверхности используются магнетронное напыление и ионная имплантация биотолерантных химических элементов, которые могут формировать тонкие покрытия на поверхности NiTi [4,5]. К таким покрытиям также предъявляются определенные требования, прежде всего они не должны быть агрессивными по отношению к биотканям. В связи с этим при формировании тонких покрытий на поверхности NiTi одной из актуальных проблем является адгезион-

ная прочность. В работах [4,5] в качестве покрытий использовались тантал и молибден, которые наносились путем магнетронного распыления на поверхность NiTi. При этом предварительно поверхностный слой убирался посредством механической шлифовки, а затем электролитической обработки, детали которой приведены в [4,5]. Авторы работ [4,5] обнаружили частичное или полное отслоение металлических покрытий, при этом образцы с покрытиями молибдена были более стойкими.

Вопросы, связанные с изучением адгезионных свойств металлических покрытий на поверхности NiTi, практически не исследовались теоретическими методами. В ряде работ [6–8] методами из первых принципов (*ab initio*) изучалась адсорбция атомного и молекулярного кислорода на поверхности NiTi(110), а также атомная структура границы раздела $TiO_2(100)/NiTi(110)$. Поэтому целью настоящей работы является сравнительное изучение атомной структуры и адгезионных свойств пленок Ta и Mo на стехиометрической поверхности NiTi(110). Чтобы объяснить имеющиеся экспериментальные факты, отмеченные в работах [4,5], были также рассмотрены границы раздела $TiO_2(100)/Me(110)$ и проведено сопоставление с результатами, полученными ранее для интерфейса $TiO_2(100)/NiTi(110)$.

Металлы групп VB и VIB имеют объемно центрированную структуру (ОЦК) и параметры решетки, близкие к таковым для B2-TiNi, поэтому их пленки могут формироваться на поверхности сплава (рис. 1, a). Работа отрыва (W_{sep}), или идеальная энергия адгезии, является фундаментальной величиной, определяющей прочность границ раздела. Напомним, что W_{sep} — это работа, которая затрачивается на разделение интерфейса на две свободные поверхности. Согласно уравнению Дюпре

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

она равна разности между суммой поверхностных энергий (σ_i) контактирующих материалов и интерфейсной

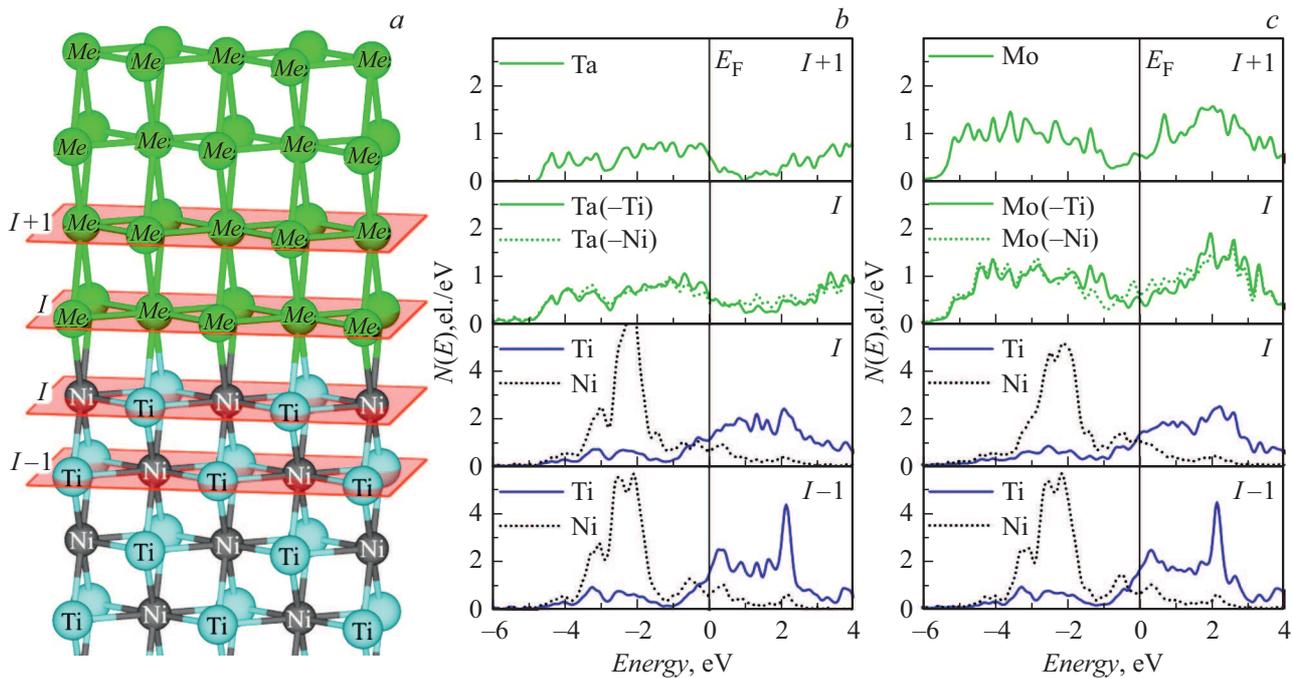


Рис. 1. Атомная структура идеальной границы раздела $Me(110)/NiTi(110)$ (a) и локальные ПЭС интерфейсных атомов (b, c). Символы I и $I \pm 1$ обозначают интерфейсный и второй от интерфейса слой.

Таблица 1. Работа отрыва и интерфейсное расстояние (d) на границе раздела $Me/NiTi(110)$

Интерфейс (110)	W_{sep} , J/m ²	d , Å
Ta/NiTi	4.04	2.19–2.48
Mo/NiTi	4.31	2.10–2.38

энергией (σ_{12}) [9]. Поскольку экспериментально работу отрыва трудно измерить, для ее оценки используется следующая формула:

$$W_{sep} = \sigma_1(1 + \cos \theta), \quad (2)$$

где θ — контактный угол, который может быть измерен в эксперименте.

Для теоретических оценок более удобной, как показано в [9], является формула

$$W_{sep} = (E_{Me} + E_{NiTi} - E_{Me/NiTi})/S, \quad (3)$$

где $E_{Me/NiTi}$ — полная энергия суперъчейки, содержащей пленки металла и сплава, E_{Me} и E_{NiTi} — полные энергии той же ячейки, но содержащей пленки металла или сплава, а S — площадь границы раздела. Расчет полных энергий проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плосковолновом базисе [10]. Для моделирования границ раздела $Me(110)/NiTi(110)$ и $Me(110)/TiO_2(100)$ использовался подход тонких пленок, разделенных промежутком вакуума не менее 15 Å. В случае $Me(110)/NiTi(110)$ четырехслойные пленки

металла рассматривались на обеих поверхностях пленки сплава, которая содержала семь атомных слоев. Положения атомов трех внутренних слоев фиксировались в позициях, соответствующих объемным, а атомы остальных слоев могли смещаться в трех направлениях. Релаксация атомной структуры границ раздела проводилась до достижения сил на атомах ~ 0.01 eV/Å. В случае границы раздела $Me(110)/TiO_2(100)$ металлическая пленка содержала восемь слоев, а пленка оксида — 17–19 атомных слоев в зависимости от его окончания. В этом случае вычислительная ячейка содержала лишь один интерфейс. Работа отрыва, когда пленка металла продолжает структуру сплава на интерфейсе $Me(110)/NiTi(110)$, является максимальной. Как видно из табл. 1, W_{sep} на границе раздела с молибденом незначительно больше, чем на границе раздела с танталом, что согласуется с экспериментальными данными [4,5]. В настоящее время найдены лишь некоторые интерфейсы, демонстрирующие хорошие адгезионные свойства. В частности, металлы групп VB и VIB обнаруживают высокую адгезию (9.4–10.3 J/m²) на поверхности $Al_2O_3(0001)$ с кислородным окончанием [11]. Адгезия на интерфейсах сплав–металл значительно ниже: ~ 4 –6 J/m² в зависимости от их ориентации и конфигурации [12–16]. Из табл. 1 видно, что большее значение W_{sep} коррелирует с меньшим интерфейсным расстоянием (d). На чистой поверхности $NiTi(110)$ атомы никеля поверхностного слоя находятся ниже атомов титана на 0.33 Å. На интерфейсе небольшое расщепление в слое остается, несмотря на восстановление координации атомов сплава, поэтому в табл. 1 приведены минимальное и

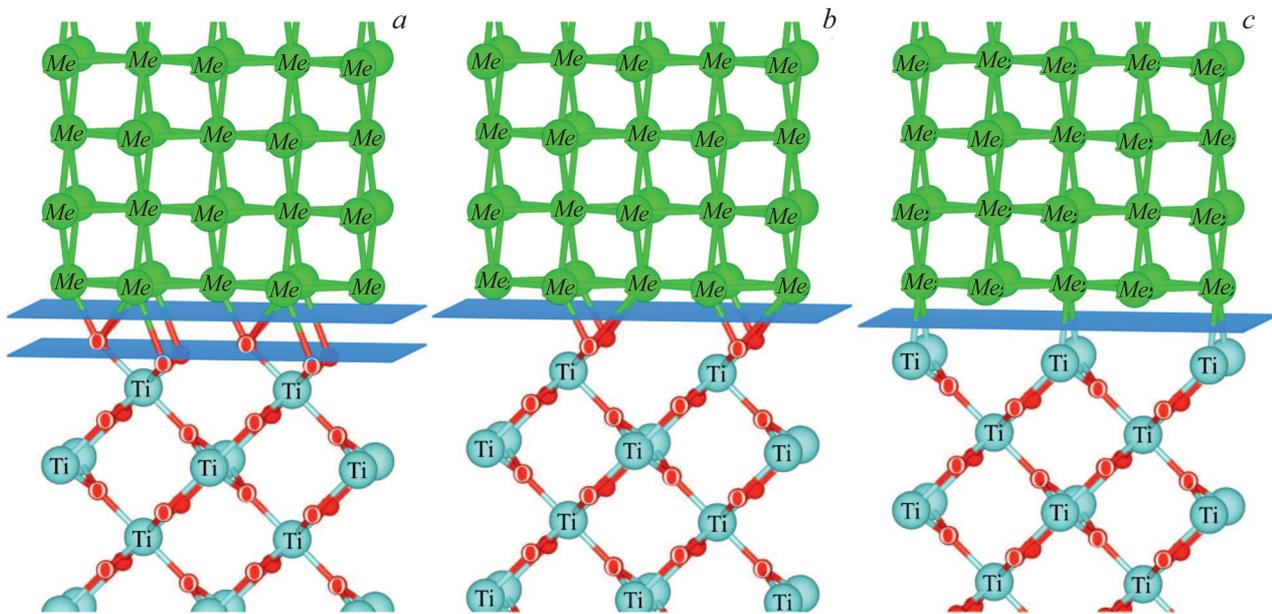


Рис. 2. Атомная структура идеальной границы раздела $Me(110)/TiO_2(100)$ и положение плоскости разрыва для окончаний оксида разными атомными слоями: двумя атомными слоями кислорода (а), одним атомным слоем кислорода (b), атомным слоем титана (с).

максимальное значения d . Отметим, что рост пленки молибдена вызывает меньшее напряжение в интерфейсных слоях из-за лучшего согласия параметров решеток.

Плотности электронных состояний (ПЭС) атомов двух слоев от интерфейса представлены на рис. 1, b, c. Видно, что появление дополнительного электрона на d -оболочке Mo приводит к повышению ПЭС и более сильной гибридизации его s , d -орбиталей с состояниями интерфейсных атомов Ti и Ni, чем в случае Ta, что и определяет повышение W_{sep} . Из рис. 1, b, c видно, что ПЭС атомов сплава второго от интерфейса слоя ($I-1$) имеют подобный вид, что свидетельствует об их несущественном влиянии на химическую связь на интерфейсе.

Атомная структура интерфейса $NiTi(110)/TiO_2(100)$ обсуждалась ранее в работе [8]. Структурные параметры $TiO_2(100)$ поверхности ($a = 4.61 \text{ \AA}$ и $b = 2.96 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с параметрами поверхности $B2-NiTi(110)$ (4.26 и 3.01 \AA). Поверхность $TiO_2(100)$ может иметь три возможных окончания (оканчиваться атомным слоем титана, одним или двумя атомными слоями кислорода). Хотя поверхность $TiO_2(100)_O$ является стабильной согласно расчетам поверхностной энергии, наименьшая интерфейсная энергия получена для границы раздела с двумя атомными слоями кислорода $NiTi(110)/TiO_2(100)_{2O}$. В этом случае работа отрыва равна 10.30 J/m^2 , однако она существенно понижается на интерфейсе с одним атомным слоем кислорода ($1.99-2.25 \text{ J/m}^2$ в зависимости от его конфигурации). Такое резкое понижение W_{sep} в зависимости от окончания оксида имеет место и на границе раздела $Nb/Al_2O_3(11\bar{2}0)$ [17,18]. Высокая адгезия

на границе раздела $NiTi(110)/TiO_2(100)_{2O}$ объясняется сильной гибридизацией s , d -орбиталей Ni и Ti с $2p$ -состояниями O, а также переносом заряда от атомов Ti в сплав к кислороду ($0.56e$). Уменьшение работы отрыва на границе раздела $NiTi(110)/TiO_2(100)_O$ обусловлено существенным понижением числа связей на интерфейсе, как и в случае $Nb(110)/Al_2O_3(11\bar{2}0)_O$ [17,18]. Как видно из табл. 2, энергия отрыва также максимальна на интерфейсе $Me(110)/TiO_2(100)_{2O}$ (рис. 2, a), но существенно понижается на двух других границах раздела (рис. 2, b, c). При этом увеличение работы отрыва на интерфейсе с танталом коррелирует с увеличением ионного вклада в химическую связь, поскольку электроотрицательность тантала на 0.66 меньше, чем для молибдена, т.е. он легче отдает электроны при взаимодействии с кислородом. Небольшое увеличение работы отрыва на интерфейсе $Mo(110)/TiO_2(100)_{Ti}$ (рис. 2, c), когда оксид оканчивается атомным слоем титана, по сравнению с таковой для $Ta(110)/TiO_2(100)_{Ti}$ соответствует тенденции, полученной на интерфейсе $Me(110)/NiTi(110)$. Существенное понижение работы отрыва на интерфейсе $Me(110)/TiO_2(100)_O$ также коррелирует с результатом, полученным для $NiTi(110)/TiO_2(100)_O$. Мы не будем обсуждать поведение локальных ПЭС на упомянутых выше интерфейсах, поскольку тенденции в изменении атомных и электронных свойств металл-оксидных границ раздела неоднократно рассматривались в литературе [7,8,11-18]. В целом в системах с ионно-ковалентным типом химической связи на границах раздела достигается большая адгезия, чем на границах с металлическим типом связи. Например, работа отрыва изменяется в пределах $9.4-10.6 \text{ J/m}^2$ [9,11,19-21] на границе раздела

Таблица 2. Работа отрыва и интерфейсное расстояние на границе раздела $Me/TiO_2(100)$

Интерфейс	Ta		Mo		NiTi	
	$W_{sep}, J/m^2$	$d, \text{Å}$	$W_{sep}, J/m^2$	$d, \text{Å}$	$W_{sep}, J/m^2$	$d, \text{Å}$
$Me(110)/TiO_2(100)_{2O}$	10.33	1.31–1.38	8.47	1.26–1.33	10.30	0.82–1.56
$Me(110)/TiO_2(100)_O$	2.34	1.40–1.57	1.66	1.32–1.58	1.99–2.25	1.19–1.88
$Me(110)/TiO_2(100)_Ti$	1.73	2.60–2.63	1.97	2.43–2.45	–	–

$Me/Al_2O_3(0001)_O$, где Me — металлы с ОЦК-структурой (Nb, Ta, Mo, W). Меньшие значения достигаются на границах раздела с ГЦК-металлами, для которых разброс в W_{sep} значительно шире: значения 3.93–4.70 J/m^2 были получены для $Ag/Al_2O_3(0001)_O$ [22–24], 5.62–5.94 J/m^2 для $Cu/Al_2O_3(0001)_O$ [22,25,26] и 8.67–10.1 J/m^2 для $Al/Al_2O_3(0001)_O$ [25]. В то же время значения работы отрыва на границе раздела $Me/Al_2O_3(0001)_{Al}$ значительно ниже: например, в случае меди W_{sep} равна 1.02 J/m^2 [25]. Значения 1.08–1.36 J/m^2 были получены для алюминия [25,27] и 2.4–2.8 J/m^2 для ниобия [19–21]. Подобные тенденции наблюдаются на границах раздела с другими металлическими оксидами [28,29].

Хотя теоретические значения энергии адгезии на границе раздела Ta(Mo)/NiTi(110) достигают 4.04–4.31 J/m^2 , одной из причин отшелушивания металлических пленок от поверхности сплава, наблюдаемого в эксперименте [4,5], может быть тот факт, что кислород остается в приповерхностной области. Последнее приводит к формированию оксидов титана вследствие высокой реактивности титана [8]. Адгезия на границах раздела металл(сплав)–оксид достаточно высокая, но она имеет существенно более низкое значение, если плоскость разрыва проходит между двумя атомами кислорода в оксиде, как показано на рис. 2, а. Значения 1.23–2.46 и 1.40 J/m^2 были получены для $Me/TiO_2(100)_{2O}$ и $NiTi/TiO_2(100)_{2O}$ соответственно. Таким образом, формирование промежуточных оксидных слоев на интерфейсе $Me/NiTi(110)$ может иметь негативный эффект с точки зрения адгезионных свойств металлических пленок на поверхности сплава NiTi.

Благодарности

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

Финансирование работы

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00064_a), а также в рамках проекта ПП.23.2.8 ИФПМ СО РАН и программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Shabalovskaya S.A., Anderegg J., Van Humbeeck J. // Acta Biomater. 2008. V. 4. P. 447–467. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.01.013
- [2] Tian H., Schryvers D., Liu D., Jiang Q., Van Humbeeck J. // Acta Biomater. 2011. V. 7. P. 892–899. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.09.009
- [3] Wataha J.C. // J. Prosthetic Dentistry. 2000. V. 83. P. 223–234. DOI: 10.1016/S0022-3913(00)80016-5
- [4] Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Сергеев В.П., Прозорова Г.В., Нейман А.А., Дементьева М.Г. // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 5. С. 26–31.
- [5] Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Нейман А.А., Мейснер С.Н., Дементьева М.Г., Прозорова Г.В. // Материаловедение. 2009. № 12. С. 29–40.
- [6] Nolan M., Tofail S.A.M. // Biomaterials. 2010. V. 31. P. 3439–3448. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.060
- [7] Nolan M., Tofail S.A.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 9742–9750. DOI: 10.1039/c002562c
- [8] Kulkova S.E., Bakulin A.V., Hu Q.M., Yang R. // Physica B. 2013. V. 426. P. 118–126. DOI: 10.1016/j.physb.2013.06.025
- [9] Finnis M.W. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5811–5836.
- [10] Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- [11] Мельников В.В., Кулькова С.Е. // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. В. 2. С. 345–354.
- [12] Liu W., Li J.C., Zheng W.T., Jiang Q. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 205421. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.205421
- [13] Shang J.X., Guan K., Wang F.H. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 085004. DOI: 10.1088/0953-8984/22/8/085004
- [14] Li J., Yang Y.Q., Luo X. // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 62. P. 136–141. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.05.013
- [15] Li J., Zhang M., Zhou Y., Chen G. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 307. P. 593–600. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.079
- [16] Linghu Y., Wu X., Wang R., Li W., Liu Q. // Crystals. 2016. V. 6. P. 32. DOI: 10.3390/cryst6040032
- [17] Мельников В.В., Еремеев С.В., Кулькова С.Е. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 10. С. 114–121.
- [18] Du J.L., Fang Y., Fu E.G., Ding X., Yu K.Y., Wang Y.G., Wang Y.Q., Baldwin J.K., Wang P.P., Bai Q. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 33931. DOI: 10.1038/srep33931
- [19] Batirev I.G., Alavi A., Finnis M., Deutsch T. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1510–1513. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.1510

- [20] Zhang W., Smith J.R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 16883. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.16883
- [21] Еремеев С.В., Немирович-Данченко Л.Ю., Кулькова С.Е. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 3. С. 523–532.
- [22] Кулькова С.Е., Еремеев С.В., Hocker S., Schmauder S. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 12. С. 2421–2427.
- [23] Feng J., Zhang W., Jiang W. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 115423. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115423
- [24] Zhukovskii Y.F., Kotomin E.A., Herschend B., Hermanson K., Jacobs P.W.M. // Surf. Sci. 2002. V. 513. P. 343. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01778-8
- [25] Batyrev I.G., Kleinman L. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 033410. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.033410
- [26] Zhang W., Smith J.R., Evans A.G. // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 3803–3816. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00177-5
- [27] Zhang W., Smith J.R. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3225–3228. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3225
- [28] Beltrán J.I., Muñoz M.C. // Phys. Rev. B. 2002. V. 78. P. 245417. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.245417
- [29] Muñoz M.C., Gallego S., Beltrán J.I., Cerdá J. // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 303. DOI: 10.1016/j.surfrep.2006.03.002