

Моделирование сетки дислокаций несоответствия на границе медь/сапфир

Ю.В. Бебихов, С.В. Дмитриев, А.В. Самсонов, М.Д. Старостенков

В работе с использованием методов трёхмерной молекулярной квазистатики (пренебрегая влиянием температуры), а также модельных расчётов в рамках двумерной модели Френкеля – Конторовой молекулярной динамики выполнено моделирование сетки дислокаций несоответствия на границе медь/сапфир. Полученные результаты дают естественное объяснение отсутствию когерентной модуляции вблизи границы медь/сапфир, наблюдаемой в высокоразрешающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: граница, медь, сапфир, сетка, дислокация, взаимодействие, молекулярная квазистатика, модуляция, когерентность.

1. Введение

Оксиды металлов (керамики), по сравнению с металлами и сплавами, значительно более жаропрочны, тверды, негорючи, химически инертны и значительно менее теплопроводны. Поэтому керамические покрытия могут использоваться для защиты металлов от воздействия высоких температур, коррозии, для придания антифрикционных свойств, кроме того, металлокерамические соединения также используются в микрочипах [1 – 3]. Этим объясняется необычайный интерес к исследованию границ контакта металлов с керамикой.

Граница медь/сапфир интенсивно изучалась как экспериментально [4 – 9], так и теоретически [10 – 12].

В настоящей работе для исследования границы медь/сапфир используется метод молекулярной динамики и квазистатики, применению которого предшествует задача построения межатомных потенциалов для описания взаимодействия через границу раздела. При этом для атомов в объёме сапфира (Al_2O_3) использованы известные парные потенциалы, предложенные в работе [13], а для атомов в объёме меди – многочастичный потенциал, разработанный в [14, 15]. Подгонка параметров осуществлялась по экспериментальным данным по атомарной структуре границы раздела, а также по результатам первопринципных расчётов, полученных группой проф. М. Кояма [16 – 22]. Особенностью границы медь/сапфир является то, что электронная микроскопия высокого разрешения не выявила для неё дальнего порядка [6 – 9], хотя, как известно, для этой границы наблюдается довольно сильная адгезия [11 – 12]. Мы даём объяснение этому неожиданному результату, используя как трёхмерную молекулярную квазистатику с реалистичными потенциалами, так и модельные расчёты в рамках двумерной модели Френкеля – Конторовой [18]. Наши результаты, касающиеся двумерной модели Френкеля – Конторовой, обобщают и дополняют результаты моделирования, представленные в работе [23].

2. Описание компьютерных моделей

Изучается металлокерамическое соединение медь/сапфир для наиболее когерентного ориентационного соотношения, $(111)\text{Cu}\langle\bar{1}01\rangle\text{Cu} \parallel (0001)\text{Al}_2\text{O}_3\langle 1\bar{1}00\rangle\text{Al}_2\text{O}_3$, в том смысле, что при такой ориентации плотноупакованные плоскости и плотноупакованные направления в обоих полукристаллах параллельны. Такая граница раздела возникает при молекулярной эпитаксии. Структура сапфира и меди показаны на рис. 1 и рис. 2, соответственно. Электронная микроскопия высокого разрешения не выявила корреляции в относительном положении атомов меди и сапфира вблизи границы раздела, и на основе этого был сделан вывод о некогерентности границы. Такой результат не может не вызывать удивления, поскольку, в присутствии достаточно сильного взаимодействия через границу раздела, естественно ожидать упорядочения вследствие релаксации атомов.

Мы исследуем данную проблему с использованием трёхмерной молекулярной квазистатики (пренебрегая влиянием температуры), а также модельных расчётов в рамках двумерной модели Френкеля – Конторовой и предлагаем объяснение кажущейся некогерентности рассматриваемой границы раздела. В трёхмерном моделировании межатомные взаимодействия в объёме меди описывались известным многочастичным RGL потенциалом; в объёме сапфира – известными парными потенциалами; а взаимодействия через границу раздела – парными потенциалами, калиброванными автором данной работы по результатам первопринципных расчётов, полученных группой проф. М. Кояма [16 – 22]. Межатомные потенциалы, использованные в данной работе, представлены графически на рис. 3(а). На рис. 3(б) показан результат тестирования этих потенциалов путём сравнения энергии взаимодействия жёстких полукристаллов меди и сапфира в зависимости от расстояния между ними, полученной из первопринципных расчётов (точки) и методом молекулярной квазистатики (линии). Можно отметить достаточно хорошее согласие результатов. Вторым тестом на применимость предложенных нами потенциалов стал расчёт межплоскостных расстояний вблизи границы контакта медь/сапфир как по методу молекулярной квазистатики, так и из первых принципов. Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении.

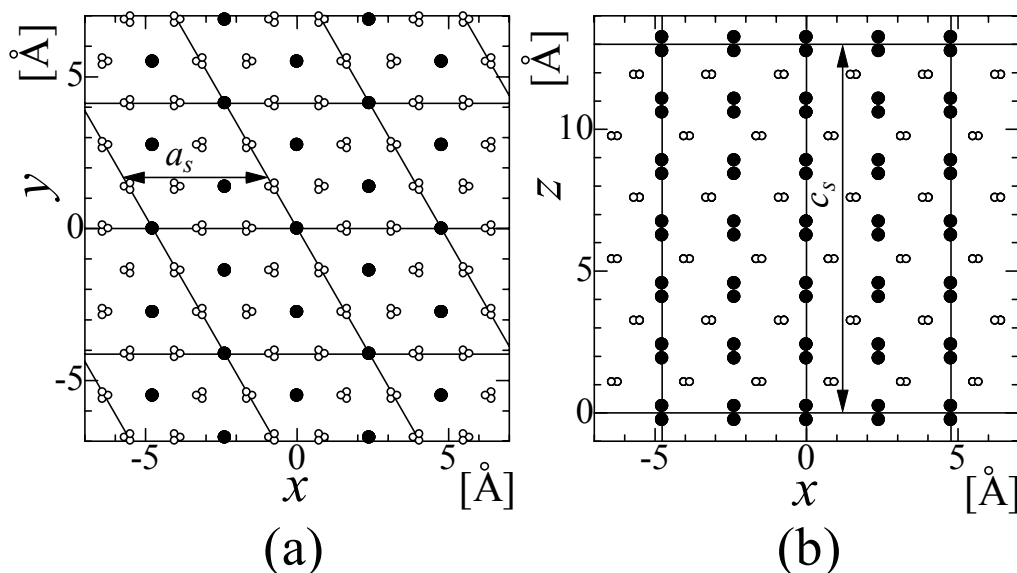


Рис. 1. Положения атомов алюминия (чёрные кружки) и кислорода (светлые кружки) в проекции на плоскости (а) xy и (б) xz . Система координат выбрана так, что кристаллографические плоскости (0001) параллельны плоскости xy , а плоскости $(11\bar{2}0)$ параллельны xz

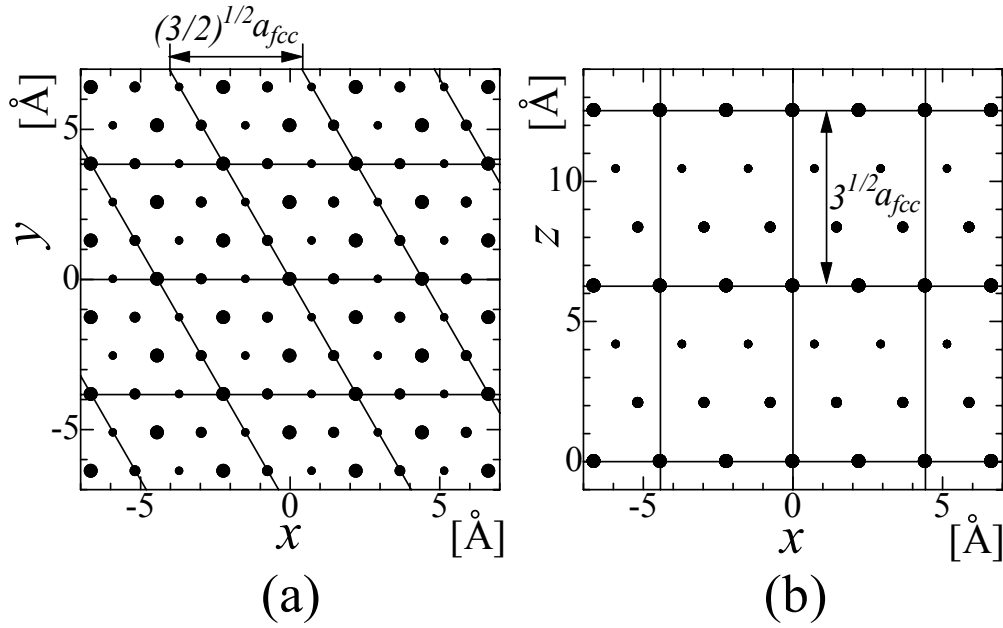


Рис. 2. Положения атомов меди в проекции на плоскости (a) xy и (b) xz . Система координат выбрана так, что кристаллографические плоскости (111) параллельны плоскости xy , а плоскости $(0\bar{1}1)$ параллельны xz . Атомы в плоскостях A, B, и C показаны кружками различных размеров

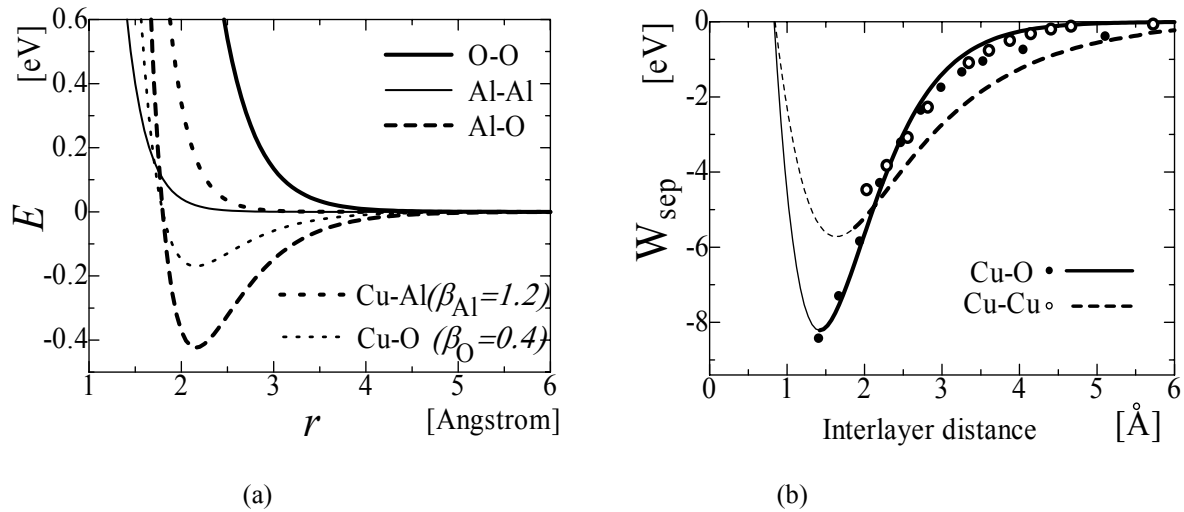


Рис. 3. (a) Межатомные потенциалы O-O, Al-Al, и Al-O описывают взаимодействия в объёме сапфира (показаны без кулоновской составляющей). Потенциал Cu-Al получен модификацией потенциала Al-Al с использованием подгоночного параметра β_{Al} . Потенциал Cu-O взят пропорциональным потенциалу Al-O с коэффициентом пропорциональности β_O . (b) Результаты моделирования растяжения бикристалла для случая $\beta_O=1.2$, $\beta_{Al}=1.5$, $\beta_{Cu}=0.4$, $\gamma_{Cu}=1.4$. Точками показаны результаты *ab-initio* расчётов, а сплошными линиями – результаты, полученные с использованием предложенных парных потенциалов

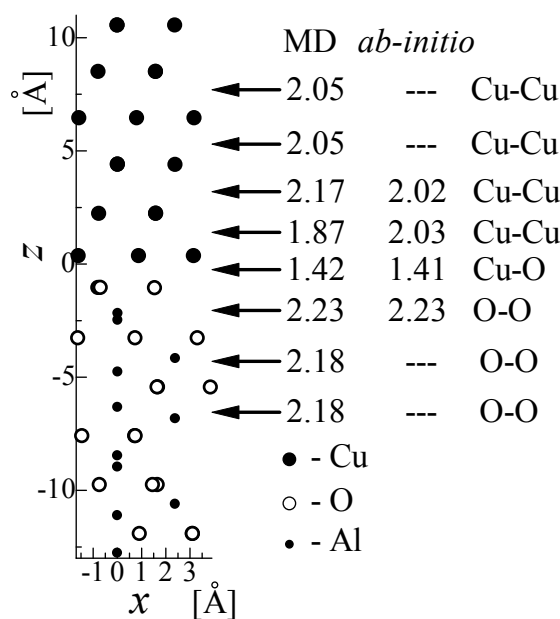


Рис. 4. Сравнение межплоскостных расстояний вблизи границы медь/сапфир, полученных из *ab-initio* расчётов и с использованием предложенных парных потенциалов

Двумерная модель Френкеля – Конторовой представляет собой атомную плоскость гексагональной симметрии (плоскость (111) г.д.к. кристалла), взаимодействующую с внешним периодическим потенциалом вида

$$U(x, y) = \frac{2\gamma}{9} \left[\frac{3}{2} + \cos\left(\frac{2\pi x}{b} + \frac{2\pi y}{\sqrt{3}b} + \frac{4\pi}{3}\right) + \cos\left(\frac{4\pi y}{\sqrt{3}b} + \frac{2\pi}{3}\right) + \cos\left(\frac{2\pi x}{b} - \frac{2\pi y}{\sqrt{3}b} + \frac{2\pi}{3}\right) \right], \quad (1)$$

где γ определяет глубину потенциала, а b – параметр решётки. Атомы плоскости взаимодействуют между собой посредством потенциала Ленарда-Джонса

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2)$$

где r – это расстояние между атомами и, без потери общности, мы полагаем $\varepsilon = 1/4$ и $\sigma = 1$. Масса атома тоже полагается равной единице. Энергия испарения равна $E_0 = -0.845459$. Для радиуса обрезки, равной 11, равновесный параметр решётки равен $a = 1.11146206$ и он, вообще говоря, не совпадает с параметром решётки внешнего потенциала, b , что и может приводить к формированию сетки дислокаций несоответствия.

3. Результаты моделирования

На рис. 5 представлены этапы атомной релаксации на границе раздела медь/сапфир, полученные методом молекулярной квазистатики. Показаны: (а) нерелаксированное состояние, (б) ранний этап релаксации, когда формируется сетка краевых дислокаций несоответствия, ромб ABCD показывает ячейку периодичности дислокационной сетки, (с) следующий этап релаксации, приводящий к закручиванию дислокационных сегментов и появлению у них винтовой компоненты и, наконец, (д) последний этап, когда исчезают пересечения дислокаций несоответствия и формируется система замкнутых дислокационных петель.

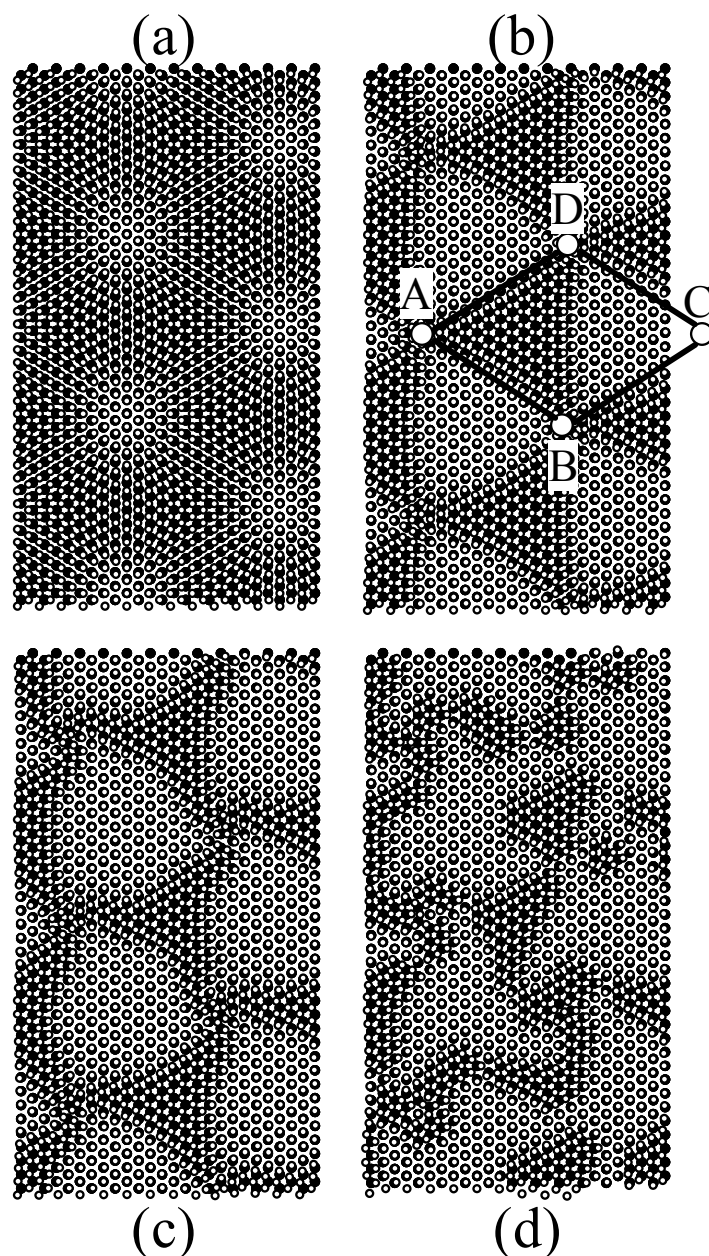


Рис. 5. Этапы атомной релаксации на границе раздела медь/сапфир. Атомы меди показаны светлыми кружками, а потенциальный рельеф, созданный атомами сапфира, – тёмными

Аналогично, на рис. 6 показаны этапы атомной релаксации в модели Френкеля – Конторовой: (a) нерелаксированное состояние, (b) ранний этап релаксации, (c) следующий этап релаксации и, наконец, (d) итоговый результат релаксации. Важно заметить, что результат, представленный на рис. 6, получен при относительно большой глубине внешнего потенциала, $\gamma = 6$. При весьма малом γ релаксация останавливается на стадии (b), при большем γ – на стадии (c), и лишь при достаточно большом γ доходит до стадии (d). Поскольку на границе медь/сапфир (см. рис. 5) релаксация заканчивается стадией (d), можно сделать вывод о том, что атомы сапфира создают для приграничных атомов меди достаточно глубокий потенциальный рельеф.

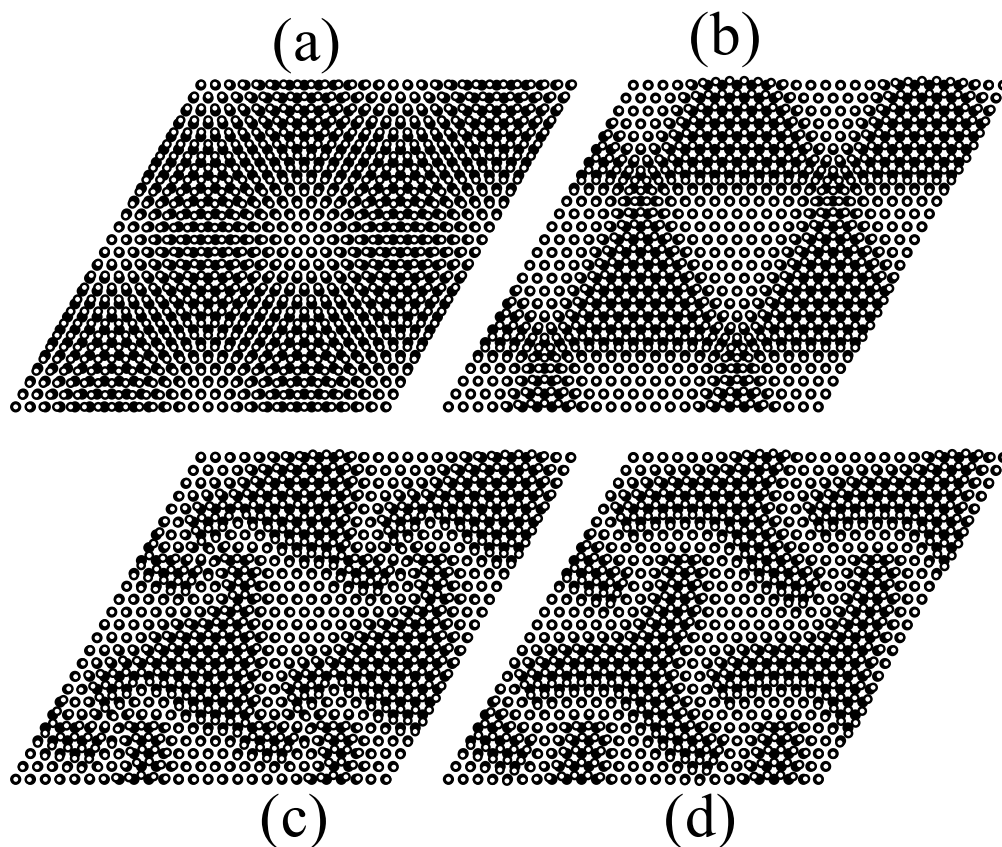


Рис. 6. Этапы атомной релаксации в двумерной модели Френкеля – Конторовой при $\gamma = 6$.
Атомы показаны светлыми кружками, а потенциальный рельеф – тёмными

Исследование влияния температуры на различные дислокационные сетки в рамках модели Френкеля – Конторовой показало, что структуры (b) и (c) (получаемые при не очень больших γ) устойчивы по отношению к тепловым колебаниям, а структура (d) неустойчива. Во всех случаях в присутствии тепловых колебаний дислокационные сегменты осуществляют случайные перемещения, но в случаях (b) и (c) последующие перемещения компенсируют предшествующие так, что регулярная структура сетки сохраняется, а в случае (d) скачки носят необратимый характер и дислокационная сетка становится нерегулярной, как на рис. 5 (d). На рис. 7 показана эволюция сетки дислокаций несоответствия при конечной температуре для случая $\gamma = 6$. Видно, что с течением времени сетка дислокаций несоответствия претерпевает постоянные трансформации, связанные со случайным термофлуктуационным перемещением сегментов сетки.

4. Заключение

Наши результаты дают естественное объяснение отсутствию когерентной модуляции вблизи границы медь/сапфир, наблюдаемой в высокоразрешающей электронной микроскопии. Как уже отмечалось, энергия взаимодействия на данной границе значительна и естественно было бы ожидать упорядоченного взаимного расположения атомов вблизи неё. Однако при достаточно глубоком потенциальном рельефе, созданном атомами сапфира для ато-

мов меди, как это следует из наших расчётов, сетка дислокаций несоответствия оказывается аperiodической и, более того, изменчивой во времени за счёт термоактивированного движения сегментов дислокаций несоответствия. Именно поэтому электронная микроскопия высокого разрешения не смогла выявить периодичности во взаимном расположении атомов вблизи границы раздела медь/сапфир.

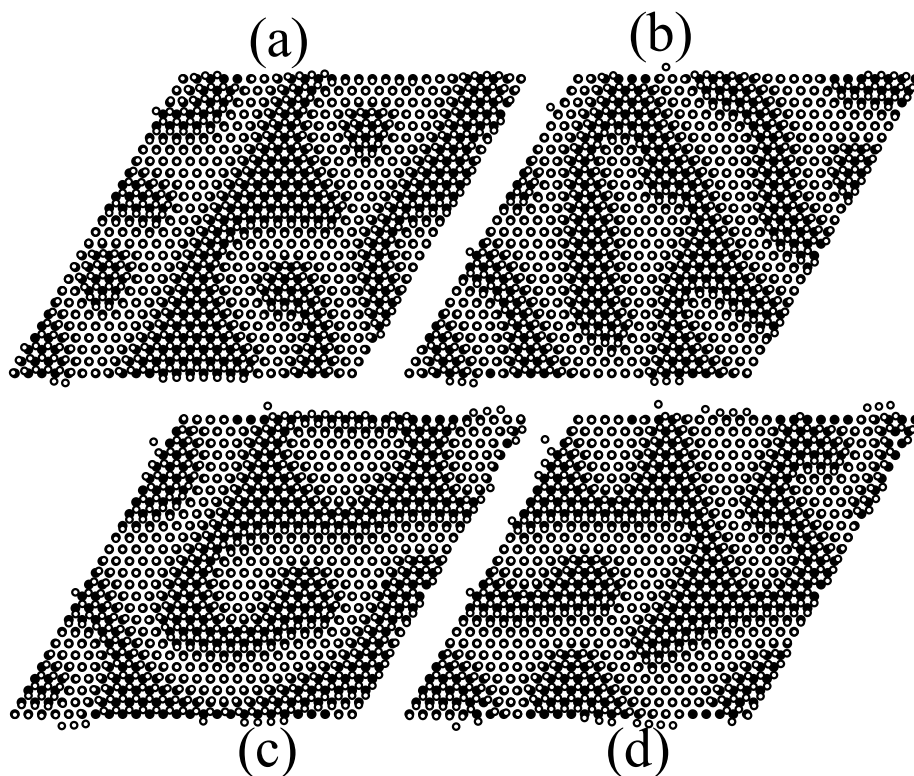


Рис. 7. Термоактивированное движение сетки дислокаций несоответствия. Атомы показаны светлыми кружками, а потенциальный рельеф – тёмными.

Выражение благодарности

Данная работа была поддержана грантами РФФИ 08-02-91316-ИНД_а, 09-08-00695-а.

Литература

1. Ernst F. Metal-oxide interfaces // Mater. Sci. Engng. – 1995. – V. R14. – P.97 – 156.
2. Finnis MW. The theory of metal – ceramic interfaces // J. Phys: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – P. 5811 – 5836.
3. Suganuma K, Miyamoto Y, Koizumi M. Joining of ceramics and metals // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1988. – V.18. – P. 47 – 73.
4. Dehm G., Scheu C., Ruhle M., Raj R. Growth and structure of internal Cu/Al₂O₃ and Cu/Ti/Al₂O₃ interfaces // Acta Mater. – 1998. – V.46. – P.759 – 772.
5. Scheu C., Dehm G., Ruhle M., Brydson R. Electron-energy-loss spectroscopy studies of Cu-alpha-Al₂O₃ interfaces grown by molecular beam epitaxy // Philos. Mag. A. – 1998. – V. 78. – P.439 – 465.

6. Dehm G., Ruhle M., Ding D., Raj R. Growth and structure of copper thin films deposited on (0001) sapphire by molecular beam epitaxy // *Philos. Mag. B.* – 1995. – V.71. – P.1111 – 1124.
7. Mobus G., Schumann E., Dehm G., Ruhle M. Measurement of coherency states of metal – ceramic interfaces by HREM image processing // *Phys. Stat. Sol. (a)* . – 1995. – V. 150. – P.77 – 87.
8. Dehm G., Scheu C., Mobus G., Brydson R., Ruhle M. Synthesis of analytical and high-resolution transmission electron microscopy to determine the interface structure of Cu/Al₂O₃ // *Ultramicroscopy*. – 1997. – V. 67. – P.207 – 217.
9. Sasaki T., Mizoguchi T., Matsunaga K., Tanaka S., Yamamoto T., Kohyama M., Ikuhara Y. HRTEM and EELS characterization of atomic and electronic structures in Cu/alpha-Al₂O₃ interfaces // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 241. – P. 87 – 90.
10. Smith J.R., Reynolds J. E., Roddick E. R., Srolovitz D. J. An atomistic view of adhesion // *Journal of Computer-Aided Materials Design*. – 1996. – V.3. – P. 169 – 172.
11. Batyrev I.G., Kleinman L. In-plane relaxation of Cu(111) and Al(111)/alpha-Al₂O₃ (0001) interfaces // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64. – P.033410 – 033413.
12. Zhang W., Smith J.R., Evans A.G. The connection between ab initio calculations and interface adhesion measurements on metal/oxide systems: Ni/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ // *Acta Mater.* – 2002. – V.50. – P.3803 – 3816.
13. Wunderlich W., Awaji H. Molecular dynamics – simulations of the fracture toughness of sapphire // *Mater. Design*. – 2001. – V. 22. – P. 53 – 57.
14. Rosato V., Guillope M., Legrand B. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model // *Philos. Mag.* – 1989. – V. 59. – P. 321 – 336.
15. Hecquet P., Salanon B., Legrand B. Energetics of surface defects: towards a simplified model // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 459. – P. 23 – 32.
16. Dmitriev S.V., Yoshikawa N., Kagawa Y., Kohyama M. Coherency of copper/sapphire interface studied by atomistic simulation and geometrical analysis // *Surf. Sci.* – 2003. – V.542. – P. 45 – 55.
17. Dmitriev S.V., Yoshikawa N., Kagawa Y. Misfit accommodation at the Cu(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface studied by atomistic simulation // *Comp. Mater. Sci.* – 2004. – V.29. – P. 95 – 102.
18. Dmitriev S.V., Yoshikawa N., Kohyama M., Tanaka S., Yang R., Kagawa Y. Atomistic structure of the Cu(111)/ α -Al₂O₃(0001) interface in terms of interatomic potentials fitted to ab initio results // *Acta Mater.* – 2004. – V.52. – 1959 – 1970.
19. Hangai Y., Yoshikawa N., Dmitriev S.V., Kohyama M., Tanaka S. Large scale atomistic simulation of Cu/Al₂O₃ interface via quasicontinuum analysis // *J. Japan Inst. Metals*. – 2005. – V.69 – P. 90 – 95 (на японском языке).
20. Hangai Y., Yoshikawa N., Dmitriev S.V., Kohyama M., Tanaka S. Quasicontinuum analysis of alumina/copper interface // *J. Japan Inst. Metals*. – 2005. – V.69. – P. 194 – 197 (на японском языке).
21. Dmitriev S.V., Yoshikawa N., Tanaka Y., Kagawa Y. Plasticity at a Cu / α -Al₂O₃ interface with nanovoids // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V.418. – P.36 – 44.
22. Dmitriev S.V., Yoshikawa N., Kohyama M., Tanaka S., Yang R., Tanaka Y., Kagawa Y. Modeling interatomic interactions across Cu / α -Al₂O₃ interface // *Comp. Mater. Sci.* – 2006. – V.36. – P. 281 – 291.
23. Snyman J.A., Snyman H.C. Computed epitaxial monolayer structures III. Two-dimensional model: zero average strain monolayer structures in the case of hexagonal interfacial symmetry // *Surf. Sci.* – 1981. – V.105. – P.357 – 376.

Бebихов Юрий Владимирович

Аспирант кафедры общей физики Алтайского государственного технического университета (656038, Барнаул, пр. Ленина, 46)
тел. (385) 2-368-522, e-mail: genphys@mail.ru

Дмитриев Сергей Владимирович

д.ф.-м.н., доцент, Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, (450001 г. Уфа, ул. Халтурина 39)
тел (347) 2-823-810, e-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

Самсонов Андрей Викторович

Аспирант кафедры общей физики Алтайского государственного технического университета (656038, Барнаул, пр. Ленина, 46)
тел. (385) 2-368-522, e-mail: genphys@mail.ru

Старостенков Михаил Дмитриевич

д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей физики Алтайского государственного технического университета (656038, Барнаул, пр. Ленина, 46)
тел. (385) 2-368-522, e-mail: genphys@mail.ru

Computer modelling of the misfit dislocation network at copper/sapphire interface

Yu. Bebikhov, S. Dmitriev, A. Samsonov, M. Starostenkov

With the use of the 3D molecular quasistatic simulation (at zero temperature) and simulation in frame of 2D Frenkel-Kontorova model, we study the misfit accommodation at a copper/sapphire interface. Our results give a natural explanation of the apparent absence of coherency of the interface observed in the high resolution electron microscopy.

Keywords: interface, copper, sapphire, misfit dislocation, interaction, molecular quasistatic, modulation, coherency.