

## АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С НИЗКИМИ ИНДЕКСАМИ СПЛАВА $TiAl_3$

А. М. Латышев<sup>а</sup>, А. В. Бакулин<sup>а,б</sup>, С. Е. Кулькова<sup>а,б\*</sup>, Ц. М. Ху<sup>с\*\*,</sup>, Р. Янг<sup>с\*\*</sup>

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

<sup>б</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия

<sup>с</sup> Национальная лаборатория материаловедения, Институт исследований металлов Китайской Академии Наук  
110016, Шеньян, Китай

Поступила в редакцию 2 мая 2016 г.

Методом проекционных присоединенных волн в плоско-волновом базисе с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала изучена адсорбция кислорода на поверхностях (001), (100) и (110) с низкими индексами сплава  $TiAl_3$ . Установлено, что наиболее энергетически предпочтительными для адсорбции кислорода являются ямочные H-позиции на поверхности (001) и мостиковые B-позиции на поверхностях (110) и (100). Обсуждаются структурные и электронные факторы, обуславливающие их энергетическую предпочтительность. Проведен анализ изменений атомной и электронной структур приповерхностных слоев при повышении концентрации кислорода до трех монослоев. Показано, что формирование химической связи кислорода с обоими элементами приводит к появлению отщепленных состояний от дна их валентных зон, что сопровождается образованием запрещенной зоны на уровне Ферми и ослаблением металлических связей Ti–Al в сплаве. На алюминиевых окончаниях поверхностей (001) и (110) наблюдается приоритет окисления алюминия над титаном. В целом энергетика связи кислорода на смешанном окончании рассмотренных поверхностей с низкими индексами выше, чем на алюминиевом окончании. Расчет диффузии кислорода в сплаве  $TiAl_3$  показал, что наименьшие значения барьеров соответствуют диффузии между тетраэдрическими позициями в плоскости (001), тогда как диффузия кислорода в направлении [001] проходит через октаэдрические и тетраэдрические позиции. Повышение концентрации алюминия в сплаве способствует понижению энергетических барьеров для диффузии кислорода по сравнению с соответствующими барьерами в сплаве  $\gamma$ -TiAl.

DOI: 10.7868/S0044451016120105

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди большого числа известных интерметаллических сплавов наибольшее внимание как экспериментаторов, так и теоретиков привлекают сплавы на основе титана и алюминия. Алюминиды титана считаются перспективными структурными материалами для высокотемпературных приложений в современных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, автомобильная, судостроительная и другие. Эти материалы обладают целым комплексом хороших механических свойств, среди которых низкая плотность, высокая температура плавления,

пластичность, высокая прочность и жаропрочность [1, 2]. Высокие значения удельной прочности и модуля упругости соединений Ti–Al по сравнению с никелевыми суперсплавами делают алюминиды титана очень перспективными для производства компонентов современных авиадвигателей и турбин, однако их коррозионная стойкость остается ниже желаемой. Кроме того, не всегда может быть достигнут баланс между механическими свойствами алюминидов титана и их устойчивостью к внешним факторам. Например, сплав  $TiAl_3$ , который характеризуется высокой температурой плавления, около 1340 °С, модулем Юнга (216 ГПа) такого же порядка, как в суперсплавах на основе никеля, а также сравнительно низкой плотностью, около 3.3 г/см<sup>3</sup> [1, 2], и обладает высокой коррозионной стойкостью,

\* E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

\*\* Q. M. Hu, R. Yang

из-за низкой симметрии является достаточно хрупким материалом. В этой связи главной целью разработки новых материалов на основе алюминидов титана является получение таких материалов, механические свойства которых сочетали бы свойства суперсплавов на основе Ni и высокотемпературных керамик.

Основной проблемой для сплавов Ti–Al остается увеличение максимальной температуры, при которой изделия из данных сплавов сохраняли бы необходимые механические свойства. В этом контексте необходимо более глубокое понимание процесса окисления поверхности сплавов в зависимости от их состава, а также установление факторов, способствующих повышению их коррозионной стойкости при высоких температурах. Процессы окисления как чистого титана, так и его алюминидов достаточно хорошо изучены экспериментальными методами [1, 2]. Известно, что кислород, взаимодействуя с титаном, образует шкалу оксидов со структурой рутила, при этом внешний оксидный слой имеет столбчатую структуру, которая становится менее выраженной с увеличением температуры, а внутренний оксидный слой характеризуется более тонкой структурой с равноосными зернами [1–5]. Считается, что формирование этого компактного внутреннего оксидного слоя является эффективным барьером для диффузии кислорода. Механизм, ответственный за формирование этого слоя, связан с напряжениями, действующими в оксиде, и, следовательно, со скоростью ползучести рутила в условиях окисления. Наличие вакансий и дефектов может существенно влиять на транспорт кислорода. Растворение кислорода в титановой подложке при окислении может сопровождаться ее охрупчиванием. Кроме того, скорость диффузии кислорода зависит от структуры титана и выше в  $\beta$ -Ti, чем в  $\alpha$ -Ti [6].

Добавление алюминия делает процесс окисления более сложным, поскольку алюминий, так же как титан, имеет сродство к кислороду и образует плотный оксид со структурой корунда  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формирование которого на подложке алюминия обеспечивает высокую коррозионную стойкость. Однако химическая активность алюминия снижается в сплавах Ti–Al, содержащих менее 50 % алюминия [1, 7, 8], что в сочетании с термодинамическими характеристиками оксидов предполагает большую стабильность интерфейсов с TiO и TiO<sub>2</sub>, чем с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этой связи считается, что на поверхности таких сплавов происходит чередующийся рост слоев с преимущественным содержанием то оксида титана, то оксида алюминия. При этом наблюдается растрескива-

ние и частичное осыпание верхних слоев пленки, которые не контактируют со сплавом [1, 6, 9]. Имеющиеся экспериментальные данные [10–14] показывают, что при высоких температурах низкая коррозионная стойкость алюминидов титана с содержанием алюминия 50 % и менее обусловлена формированием именно смешанных оксидных слоев титана и алюминия. При этом толщина внешнего слоя TiO<sub>2</sub> составляет порядка нескольких десятков микрометров, а кинетика окисления может быть описана параболическим или даже линейным законом в зависимости от температуры окисления [14]. В то же время рассмотрение высокотемпературного окисления сплава TiAl<sub>3</sub> в кислородной атмосфере [14, 15] показало, что в интервале температур от 700 °C до 1200 °C формируется внешний защитный оксидный слой, практически полностью состоящий из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и контролирующей кинетику окисления, при этом его толщина не превышает нескольких микрометров. Тем не менее, даже такой тонкий слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к существенно меньшей скорости окисления сплава вследствие подавления диффузии кислорода. Низкое содержание титана в этом оксидном слое, по мнению авторов [14], приводит к подавлению зарождения фазы TiO<sub>2</sub> и, как следствие, к отсутствию пор и трещин. Аномально высокая скорость роста оксида на начальном этапе окисления поверхности сплава TiAl<sub>3</sub> при температуре ниже 1000 °C в [15] связывается с внутренним окислением сплава. Большинство экспериментальных работ, например, [16–20] посвящено изучению влияния третьего компонента сплава TiAl<sub>3</sub> на его коррозионную стойкость. В частности, было установлено, что добавление Cr, Fe, Ni, Ag приводит к улучшению коррозионной стойкости сплава, при этом внутреннее окисление и образование оксидов этих элементов обнаружены не были. В то же время примесь марганца негативно сказывается на коррозионной стойкости сплава, поскольку значительно повышает скорость окисления при температурах выше 1000 °C вследствие формирования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с включениями частиц TiO<sub>2</sub>, хотя при низких температурах его добавление не оказывает такого влияния. Примесь меди способствует образованию оксидов TiO<sub>2</sub> и CuO наряду с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что и понижает коррозионную стойкость сплава. Таким образом, из упомянутых выше экспериментальных работ и ссылок к ним следует, что рост оксидных пленок напрямую зависит от состава поверхностных слоев и имеющихся дефектов. Кроме того, поверхностная сегрегация может существенно влиять как на состав поверхностных слоев, так и на механизм их окисления.

Отметим, что механические и электронные свойства интерметаллидов Ti–Al неоднократно изучались теоретическими методами в рамках теории функционала электронной плотности (ФЭП). Например, в работе [21] рассчитывались энергии дефектов замещения на разных подрешетках сплавов Ti–Al. Влияние примесей на их упругие свойства и электронную структуру изучалось в работах [22, 23]. В работах [24–32] изучалась атомная и электронная структуры поверхностей алюминидов титана, а также адсорбция кислорода на ориентированных по-разному поверхностях сплавов. В этом контексте наиболее изученным является сплав  $\gamma$ -TiAl [24–26, 29–33]. Адсорбция кислорода на поверхности TiAl(111) рассматривалась в работах [24–26, 30]. Было показано, что наиболее предпочтительными позициями для кислорода на поверхности TiAl(111) являются позиции, обогащенные титаном [24], а формирование новых Ti–O- и Al–O-связей приводит к ослаблению металлических связей [25, 26]. В работах [30–33] проводилось изучение адсорбции кислорода на других поверхностях этого сплава с низкими индексами. Влияние эффектов поверхностной сегрегации на процесс окисления поверхности TiAl изучалось в работах [26, 31]. Особенности формирования оксидных слоев на стехиометрической поверхности TiAl(100) при увеличении концентрации кислорода до двух монослоев (ML) рассматривались также в нашей ранней работе [32]. Кроме того, в работах [32, 33] изучалась диффузия кислорода в объемном сплаве  $\gamma$ -TiAl и с его поверхности в глубь материала. Было установлено, что сорбция кислорода на поверхностях (001), (100), (110), как и в объеме сплава, наиболее предпочтительна в позициях, обогащенных титаном, а энергетические барьеры увеличиваются при диффузии кислорода из этих позиций.

Электронная структура сплава TiAl<sub>3</sub> также изучалась в ранних работах [34–37]. Значительно меньшее внимание в литературе уделялось исследованию поверхностной структуры данного сплава и ее взаимодействия с адсорбатами. В работе [38] была рассчитана поверхностная энергия TiAl<sub>3</sub>(001), при этом поверхность моделировалась 2–8-слойными пленками, однако адсорбция кислорода на поверхности этого сплава не изучалась.

Отметим, что прямое моделирование высокотемпературного окисления поверхности сплавов Ti–Al затруднено в рамках методов теории функционала электронной плотности, однако эти методы интенсивно используются в последнее десятилетие для изучения адсорбции и диффузии примесей внедре-

ния. Хотя методы в рамках теории ФЭП позволяют получить информацию для основного состояния сплавов, считается, что для понимания механизмов высокотемпературного окисления поверхности сплавов Ti–Al необходимо выявление основных тенденций взаимодействия кислорода с поверхностью, которые определяются электронной подсистемой и практически не зависят от температуры. В этой связи необходимо проведение сравнительного и систематического изучения начальной стадии этого процесса, что включает расчеты энергий связи кислорода с ориентированными по-разному поверхностями и установление факторов, влияющих на диффузию кислорода в сплавах разного состава.

Таким образом, целью настоящей работы является теоретическое изучение адсорбции кислорода на поверхностях с низкими индексами (001), (100) и (110) сплава TiAl<sub>3</sub>, а также начальной стадии формирования оксидных слоев при увеличении концентрации кислорода на поверхности до трех монослоев. Будут также выявлены наиболее предпочтительные пути миграции атома кислорода в объемном сплаве TiAl<sub>3</sub>, что позволит установить особенности диффузии кислорода в сплаве с уменьшением содержания титана.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет атомной и электронной структур сплава TiAl<sub>3</sub> с  $D_{022}$ -симметрией и его поверхностей с низкими индексами (рис. 1) проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [39, 40], реализованным программным кодом VASP [41–43], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA-PBE [44]. Энергия обрезания кинетической энергии плоских волн из базисного набора была равна 550 эВ. При расчете электронной структуры объемного сплава интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки  $k$ -точек  $15 \times 15 \times 7$ , полученной по схеме Монхорста–Пака [45]. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях для двух последующих итераций не превышала  $10^{-5}$  эВ. Отметим, что теоретические параметры решетки сплава ( $a = 3.842 \text{ \AA}$  и  $c = 8.616 \text{ \AA}$ ) отличаются от экспериментальных значений ( $a = 3.854 \text{ \AA}$  и  $c = 8.584 \text{ \AA}$  [46]) менее чем на 0.5 %.

При моделировании структур с низкой размерностью, приведенных на рис. 1, применялся подход многослойных пленок, разделенных промежутком

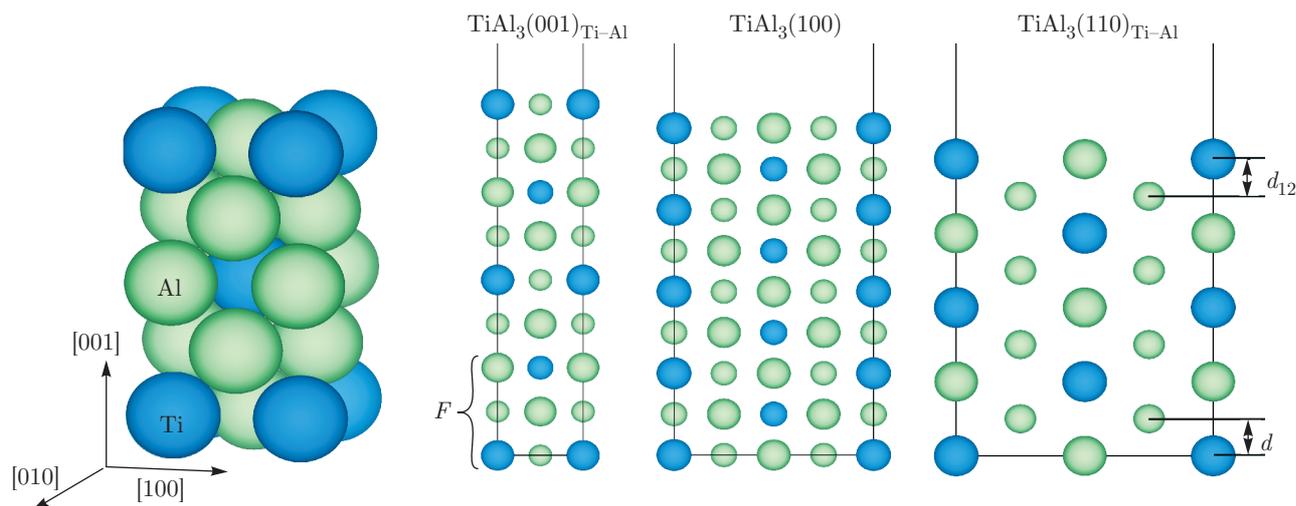


Рис. 1. Атомная структура сплава  $\text{TiAl}_3$  с  $D0_{22}$ -симметрией, а также поверхностей (001), (100) и (110) с низкими индексами. Символом  $F$  показаны фиксированные слои,  $d$  и  $d_{12}$  — межплоскостные расстояния в объеме и на поверхности

вакуума толщиной не менее  $15 \text{ \AA}$ . Для поверхности  $\text{TiAl}_3(001)$  использовалась сетка  $k$ -точек  $9 \times 9 \times 1$ , тогда как сетка  $k$ -точек  $5 \times 9 \times 1$  применялась для расчета поверхностей с ориентацией (110) и (100). Релаксация положений атомов поверхностных слоев (не менее пяти–шести слоев в зависимости от ориентации поверхности) проводилась с использованием динамики Ньютона до достижения сил на атомах около  $0.01 \text{ эВ/\AA}$ .

Расчеты адсорбции кислорода на поверхностях с низкими индексами проводились в рамках модели несимметричных пленок, детально описанной нами в работе [32]. Отметим, что кислород может адсорбироваться в различных позициях на поверхности сплава в зависимости от ее ориентации. Как правило, рассматриваются высокосимметричные позиции в пустотах, координированных тремя–четырьмя поверхностными атомами матрицы (ямочные), между двумя атомами (мостиковые) и над поверхностными атомами (вершинные). Атомы трех слоев на одной стороне пленки фиксировались при значениях, равных объемным (рис. 1), а положения атомов остальных слоев релаксировались в трех направлениях. Энергия адсорбции атома кислорода рассчитывалась по формуле

$$E_{ads} = - \left[ E_{O-\text{TiAl}_3} - E_{\text{TiAl}_3} - \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \right], \quad (1)$$

где  $E_{O-\text{TiAl}_3}$  и  $E_{\text{TiAl}_3}$  — полные энергии поверхности с кислородом и без него, а  $E_{\text{O}_2}$  — полная энергия молекулы кислорода, равная  $9.86 \text{ эВ}$ . Поскольку в спин-поляризованном расчете энергия связи в мо-

лекуле кислорода примерно на  $1 \text{ эВ}$  [32, 47] превышает экспериментальное значение ( $5.12 \text{ эВ}$  [48]), для того чтобы скомпенсировать неточность расчетов в рамках теории функционала электронной плотности в оценках энергий адсорбции кислорода использовалось экспериментальное значение энергии связи. Длина связи в молекуле кислорода равна  $1.23 \text{ \AA}$ , а энергия атома кислорода, рассчитанная в боксе размером  $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$ , составляет  $1.56 \text{ эВ}$ .

Оценка энергетических барьеров диффузии атома кислорода в сплаве  $\text{TiAl}_3$  проводилась методом, предложенным в работах [49, 50]. В расчетной ячейке задавались начальное и конечное положения кислорода вдоль направления миграции, а пять его промежуточных положений рассчитывались методом линейной интерполяции. Все рассчитываемые конфигурации кислорода вдоль одного направления релаксировались одновременно, т. е. для каждой из них определялись оптимальные положения атома кислорода и ближайших к нему атомов сплава, которые обеспечивали минимальные значения энергий всех конфигураций. Диффузионный барьер оценивался как разность между энергиями сплава с кислородом в исходной позиции и седловой точке.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Энергетическая стабильность поверхностей $\text{TiAl}_3$ с низкими индексами

Рассмотрим, прежде всего, энергетическую стабильность поверхностей сплава  $\text{TiAl}_3$ . Как видно на рис. 1, данный сплав представляет собой чере-

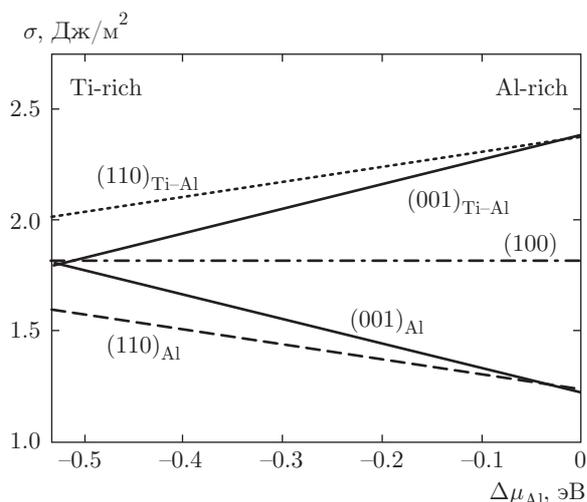


Рис. 2. Диаграмма стабильности низко-индексных поверхностей сплава TiAl<sub>3</sub>

дующиеся вдоль направления [001] атомные слои алюминия и смешанные титан-алюминиевые слои, поэтому поверхность (001) имеет два окончания. Аналогично поверхность (110) может оканчиваться атомным слоем алюминия или смешанным слоем, тогда как поверхность (100) имеет стехиометрический состав и оканчивается смешанным слоем.

Поверхностная энергия рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2S} [E_{tot}^{slab} - N_{Ti}\mu_{TiAl_3} - \mu_{Al}^{bulk}(N_{Al} - 3N_{Ti}) - \Delta\mu_{Al}(N_{Al} - 3N_{Ti})], \quad (2)$$

где  $N_{Ti}$  и  $N_{Al}$  — число атомов титана и алюминия в пленке,  $\mu_{TiAl_3}$  — химический потенциал объемного сплава, а  $\Delta\mu_{Al}$  — отклонение значения химического потенциала алюминия на поверхности TiAl<sub>3</sub> от значения в объемном алюминии. Поскольку вывод формулы (2) аналогичен описанному ранее [32], он не приводится. Отметим, что  $\Delta\mu_{Al}$  изменяется в интервале  $-1/3\Delta H \leq \Delta\mu_{Al} \leq 0$ , где  $\Delta H$  — энтальпия образования TiAl<sub>3</sub> в расчете на формульную единицу, равная 1.598 эВ. Полученное значение  $\Delta H$  хорошо согласуется с экспериментальными значениями 1.48–1.59 эВ [51, 52]. Тестовые расчеты показали, что увеличение числа слоев в пленке свыше 11 не приводит к существенным изменениям в поверхностной энергии, а ошибка в значении поверхностной энергии составляет не более 0.005 Дж/м<sup>2</sup>. Более подробное описание подхода и деталей расчета приведено в работе [32].

Как видно на рис. 2, поверхность TiAl<sub>3</sub>(110)<sub>Al</sub> (здесь и далее по тексту нижний индекс показывает,

каким атомным слоем оканчивается рассматриваемая поверхность) является стабильной практически на всем разрешенном интервале изменений  $\Delta\mu_{Al}$ . В пределах высоких концентраций алюминия стабильной является поверхность TiAl<sub>3</sub>(001)<sub>Al</sub>, хотя ее поверхностная энергия лишь на 0.01 Дж/м<sup>2</sup> меньше, чем для TiAl<sub>3</sub>(110)<sub>Al</sub>, что на пределе точности расчета. В целом диаграмма стабильности поверхностей сплава TiAl<sub>3</sub> с низкими индексами подобна диаграмме, полученной ранее для  $\gamma$ -TiAl [32]. Однако наблюдается понижение поверхностной энергии смешанных окончаний (001)<sub>Ti-Al</sub> и (110)<sub>Ti-Al</sub> по сравнению с титановыми окончаниями поверхностей сплава  $\gamma$ -TiAl с такой же ориентацией. Кроме того, стехиометрическая поверхность TiAl<sub>3</sub>(100) в отличие от TiAl(100) не является стабильной ни при каких значениях химического потенциала алюминия, однако ее поверхностная энергия близка к значению для (001) в обогащенной титаном области. Поверхностные энергии обоих окончаний поверхности (001) практически равны (1.80 Дж/м<sup>2</sup>) и находятся в согласии со значениями 1.85 Дж/м<sup>2</sup> и 1.73 Дж/м<sup>2</sup>, полученными в работе [38] для шести- и восьмислойных пленок.

### 3.2. Адсорбция кислорода на поверхностях сплава TiAl<sub>3</sub> с низкими индексами

#### 3.2.1. Поверхность (001)

Известно, что на поверхностях металлических соединений адсорбция атомов кислорода, как правило, рассматривается в высокосимметричных позициях. Такими позициями на поверхности TiAl<sub>3</sub>(001) являются ямочные (H), мостиковые (B) и вершинные (T), которые различаются координацией адсорбированного атома кислорода (рис. 3). Из табл. 1 следует, что независимо от окончания поверхности (001) наиболее предпочтительной для адсорбции кислорода является ямочная позиция над атомом алюминия подповерхностного слоя (H<sub>Al</sub>). Из мостиковой B<sub>Al</sub>-позиции между двумя атомами алюминия поверхностного слоя на TiAl<sub>3</sub>(001)<sub>Al</sub> кислород смещается в более энергетически предпочтительную H<sub>Al</sub>-позицию, что обусловлено наличием двух разных атомов в подповерхностном слое вблизи B<sub>Al</sub>-позиции (рис. 3). Наименьшая энергия адсорбции кислорода получена в вершинной T<sub>Al</sub>-позиции. Такая же тенденция, а именно, меньшая предпочтительность вершинных позиций для адсорбции кислорода была найдена на обоих окончаниях поверхности TiAl(001) [32]. Согласно нашим результатам, полу-

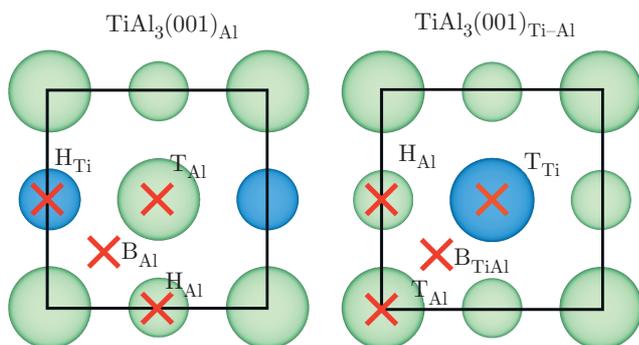


Рис. 3. (В цвете онлайн) Позиции адсорбции кислорода на двух окончаниях нестехиометрической поверхности  $\text{TiAl}_3(001)$ . Большие и маленькие голубые и светло-зеленые шарики соответствуют атомам титана и алюминия поверхностного и подповерхностного слоев

ченным для поверхности  $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$ , энергия адсорбции кислорода также выше в позиции над подповерхностным атомом алюминия, чем над атомом титана.

Энергия адсорбции в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции на смешанном окончании поверхности  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  лишь на 0.11 эВ выше, чем в мостиковой  $\text{V}_{\text{TiAl}}$ -позиции между поверхностными атомами титана и алюминия. Кислород не смещается из  $\text{V}_{\text{TiAl}}$ -позиции в  $\text{H}_{\text{Al}}$ , поскольку в этом случае в подповерхностном слое находятся лишь атомы алюминия. В то же время состав поверхностного слоя лишь незначительно влияет на энергию связи кислорода в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции (разница в  $E_{\text{ads}}$  для двух окончаний составляет около 0.09 эВ), однако появление титана в поверхностном слое ведет к увеличению энергетичности связи кислорода с поверхностью независимо от позиции адсорбата. Аналогичная тенденция была получена ранее на  $\gamma\text{-TiAl}(001)$  [32]: энергии связи кислорода на титановом окончании поверхности выше, чем на алюминиевом окончании. Отметим также, что увеличение поверхностной ячейки (001) в два раза по латеральным направлениям не влияет на выявленные тенденции, а энергии адсорбции кислорода изменяются примерно на 0.1 эВ.

Несколько слов необходимо сказать о влиянии адсорбции кислорода на атомную структуру поверхности. Вследствие расщепления смешанного поверхностного слоя для  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  или подповерхностного для  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Al}}$  межплоскостное расстояние между атомами поверхностных слоев в случае чистой поверхности изменяется по-разному (табл. 2). Поскольку атомы титана подповерхностного смешанного слоя сдвинуты в сторону поверх-

ности в случае  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Al}}$ , это приводит к большей релаксации расстояния  $d_Z(\text{Al}_1\text{-Ti}_2)$ . Расщепление в поверхностном слое  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  лишь на 0.01 Å больше, чем для подповерхностного слоя  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Al}}$ . Среднее значение релаксации поверхности со смешанным окончанием не превышает 0.1%, что согласуется с результатом работы [38], полученным для восьмислойной пленки с применением ультрамягких псевдопотенциалов. Из табл. 2 следует, что адсорбция кислорода в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции на смешанном окончании поверхности  $\text{TiAl}_3(001)$  приводит к увеличению первого межплоскостного расстояния. Расстояние между подповерхностным атомом алюминия, над которым нет кислорода, и поверхностным алюминием смешанного слоя также увеличивается, что отражает не прямое взаимодействие кислорода с подповерхностными атомами. В то же время при адсорбции кислорода в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции на поверхности  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Al}}$  отрицательная релаксация  $d_Z(\text{Al}_1\text{-Ti}_2)$  возрастает, так как атом титана подповерхностного слоя еще сильнее смещается к поверхности. В этом случае расщепление подповерхностного смешанного слоя увеличивается, тогда как расщепление поверхностного смешанного слоя при адсорбции кислорода на  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  практически исчезает (табл. 2).

Поскольку кислород в основном взаимодействует с атомами поверхностного слоя, изменения в локальных плотностях состояний (ПЭС) элементов сплава более выражены для случая  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  (рис. 4). Взаимодействие кислорода с атомами алюминия подповерхностного слоя является непрямым, а следствием гибридизации 3s- и 3p-орбиталей алюминия с соответствующими орбиталями поверхностных атомов. Это приводит лишь к незначительным изменениям локальных ПЭС подповерхностных атомов алюминия, что наглядно видно на нижних панелях рис. 4. Напротив, локальные ПЭС поверхностных атомов алюминия при взаимодействии с кислородом в рассмотренных позициях (рис. 4a-e) изменяются в большей степени, чем ПЭС поверхностных атомов титана. Исключение составляет  $\text{T}_{\text{Ti}}$ -позиция, в которой кислород адсорбируется непосредственно над поверхностным атомом титана (рис. 4z). Известно, что состояния атомов, вовлеченных во взаимодействие с кислородом, смещаются по сравнению с состояниями для чистой поверхности. В этой связи делокализованные s-, p-орбитали алюминия легче образуют связи с s-, p-орбиталями кислорода, чем более локализованные d-орбитали титана. На рис. 4 видно, что взаимодействие кислорода с поверхностью приводит к появлению пиков на локальных

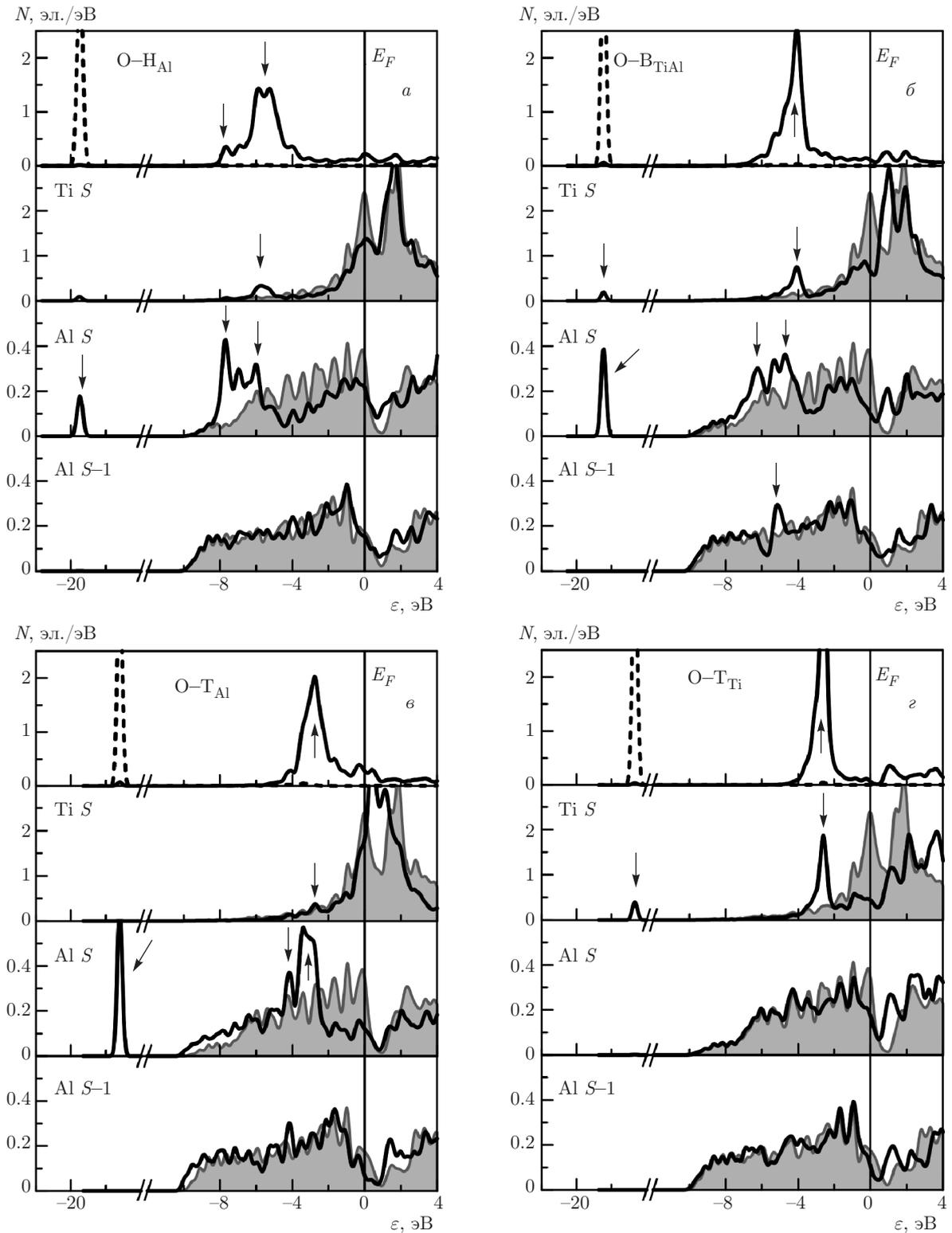


Рис. 4. Плотности электронных состояний кислорода, поверхностных ( $S$ ) и подповерхностных ( $S - 1$ ) атомов  $Ti$  и  $Al$  в зависимости от позиции адсорбции кислорода на поверхности  $TiAl_3(001)_{Ti-Al}$ . На верхних панелях  $s$ - и  $p$ -состояния кислорода показаны соответственно штриховой и сплошной линиями. Серым цветом показаны полные ПЭС соответствующих атомов для чистой поверхности

**Таблица 1.** Энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) кислорода на поверхности  $TiAl_3(001)$ , положение кислорода ( $h_0$ ) относительно поверхностного слоя, а также расстояние между кислородом и ближайшими атомами подложки  $d(O-Me)$

| Поверхность    | $TiAl_3(001)_{Al}$ |          |          | $TiAl_3(001)_{Ti-Al}$ |            |          |          |
|----------------|--------------------|----------|----------|-----------------------|------------|----------|----------|
|                | $H_{Al}$           | $H_{Ti}$ | $T_{Al}$ | $H_{Al}$              | $V_{TiAl}$ | $T_{Al}$ | $T_{Ti}$ |
| $E_{ads}$ , эВ | 4.62               | 3.79     | 2.20     | 4.71                  | 4.60       | 2.87     | 3.78     |
| $h_0$ , Å      | 0.87               | 0.57     | 1.41     | 0.79                  | 1.21       | 1.21     | 1.67     |
| $d(O-Ti)$ , Å  | 3.90               | 2.69     | 4.03     | 2.09                  | 1.85       | 2.97     | 1.71     |
| $d(O-Al)$ , Å  | 2.11               | 2.00     | 1.69     | 2.08                  | 1.81       | 1.70     | 3.19     |

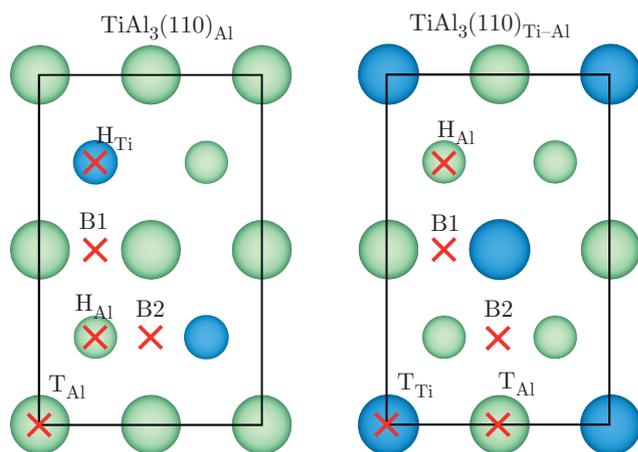
**Таблица 2.** Релаксация (в %) первого межплоскостного расстояния для чистой поверхности  $TiAl_3(001)$  и с кислородом в  $H_{Al}$ -позиции, а также расщепление смешанного слоя. В скобках приведены значения для атома алюминия второго слоя, над которым не адсорбируется кислород

| Поверхность           | $TiAl_3(001)_{Al}$      |                         |                  | $TiAl_3(001)_{Ti-Al}$   |                         |                  |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
|                       | $\Delta d_Z(Al_1-Al_2)$ | $\Delta d_Z(Al_1-Ti_2)$ | $\epsilon_2$ , Å | $\Delta d_Z(Al_1-Al_2)$ | $\Delta d_Z(Ti_1-Al_2)$ | $\epsilon_1$ , Å |
| (001)                 | -1.5                    | -7.1                    | 0.12             | +2.9                    | -3.1                    | 0.13             |
| O в $H_{Al}$ на (001) | +0.17                   | -10.8                   | 0.24             | +8.4 (+1.4)             | +7.0 (+0.0)             | 0.03             |

ПЭС поверхностных атомов Al и Ti, положения которых на энергетической шкале совпадают с пиками  $2s$ - и  $2p$ -зон кислорода. Расчет парциальных ПЭС кислорода показал, что его  $2s$ -зона находится при энергиях от  $-16$  эВ до  $-20$  эВ (в зависимости от позиции адсорбции). В этой же области наблюдаются небольшие пики ПЭС атомов алюминия и титана (рис. 4а,б), отщепленные от дна валентных зон металлов и обусловленные гибридизацией их состояний с  $2s$ -состояниями кислорода. Более широкая  $2p$ -зона кислорода располагается ближе к уровню Ферми. Положения резких пиков  $2p$ -зоны кислорода также хорошо согласуются с положениями пиков ПЭС алюминия, которые расположены ближе к уровню Ферми при энергиях от  $-6.0$  эВ до  $-3.0$  эВ (показаны стрелками на рис. 4а-в). Они отражают взаимодействие  $2p$ -орбиталей кислорода с соответствующими  $3p$ -орбиталями алюминия, тогда как пики, расположенные несколько дальше от уровня Ферми, например, при энергиях  $-8.0$  эВ (рис. 4а),  $-6.3$  эВ (рис. 4б) и  $-4.2$  эВ (рис. 4в), являются следствием взаимодействия  $2p$ -орбиталей кислорода с  $3s$ -состояниями алюминия. Необходимо отметить, что с увеличением энергии связи кислорода с поверхностью происходит смещение центров тяжести обеих валентных  $s$ - и  $p$ -подзон кислорода в сто-

рону отрицательных энергий. В целом, сильная гибридизация  $s$ - и  $p$ -состояний кислорода с орбиталями обоих поверхностных атомов обуславливает большую предпочтительность ямочной  $H_{Al}$  и мостиковой  $V_{TiAl}$  позиций для адсорбции кислорода на смешанном окончании поверхности  $TiAl_3(001)_{Ti-Al}$ . Гибридизация состояний поверхностных атомов с  $2p$ -состояниями кислорода приводит к появлению низколежащих состояний, которые также начинают отщепляться от края валентных зон Al и Ti. Поскольку аналогичные тенденции в изменениях локальных ПЭС поверхностных атомов имеют место и при адсорбции кислорода на  $TiAl_3(001)_{Al}$ , мы не останавливаемся на их анализе.

Необходимо отметить, что наименьшая энергия связи кислорода в вершинных позициях обусловлена тем обстоятельством, что в этом случае химическая связь формируется взаимодействием кислорода с  $3p_z$ -орбиталями алюминия или  $3d_{z^2}$ -орбиталями титана, однако последние практически не заполнены. В этом случае необходимый заряд для взаимодействия с электроотрицательным кислородом может быть получен за счет перераспределения заряда с других заполненных орбиталей этих атомов или от ближайших соседей. Видно, что при взаимодействии кислорода в вершинных позициях (рис. 4в,з) опу-



**Рис. 5.** (В цвете онлайн) Позиции адсорбции кислорода на поверхности  $\text{TiAl}_3(110)$  в зависимости от ее окончания. Обозначения атомов те же, что на рис. 3

стосаются состояния соответствующих поверхностных атомов. Кроме того, перенос заряда от подложки к атому кислорода в вершинных позициях ( $0.75\text{--}1.23e$ ) существенно меньше, чем в ямочных Н-позициях ( $1.46\text{--}1.97e$ ). Таким образом, предпочтительность ямочных позиций обусловлена возрастанием ионного вклада в механизм химической связи кислорода с поверхностью сплава.

### 3.2.2. Поверхность (110)

Поверхность  $\text{TiAl}_3(110)$ , как и (001), имеет также два возможных окончания: алюминиевое и смешанное. Поверхностная ячейка (110) является прямоугольной с размерами  $5.433\text{ \AA}$  и  $8.616\text{ \AA}$ . Межплоскостное расстояние в этом случае составляет  $1.358\text{ \AA}$ , что значительно меньше, чем соответствующее расстояние ( $2.154\text{ \AA}$ ) в случае поверхности (001). Расчет релаксации межплоскостных расстояний для обоих окончаний данной поверхности показал, что наблюдается существенное сжатие первого межплоскостного расстояния, при этом значение релаксации ( $-14.2\%$ ) для поверхности  $\text{TiAl}_3(110)_{\text{Al}}$  значительно превышает значение ( $-7.4\%$ ) для  $\text{TiAl}_3(110)_{\text{Ti-Al}}$ . Отметим, что выше приведены значения, рассчитанные по средним положениям атомов в смешанном слое. Расщепление в смешанном слое равно  $0.154\text{ \AA}$  и  $0.136\text{ \AA}$  для алюминиевого и смешанного окончаний поверхности (110), соответственно, при этом атомы алюминия находятся выше атомов титана. В целом на данной поверхности наблюдается знакопеременная релаксация межплоскостных расстояний, которая затухает в глубь пленки медленней, чем в случае поверхности (001).

Позиции адсорбции кислорода на двух окончаниях поверхности  $\text{TiAl}_3(110)$  представлены на рис. 5. Кроме позиций, отмеченных ранее, на поверхности (110) имеются две неэквивалентные мостиковые позиции, которые будем называть позициями короткого (В1) и длинного (В2) мостов. Из табл. 3 следует, что независимо от окончания поверхности (110) наибольшая энергия адсорбции кислорода соответствует В1-позиции короткого моста. Кратко обсудим структурные и электронные факторы, ответственные за предпочтительность данной В1-позиции для адсорбции кислорода на примере стабильной поверхности  $\text{TiAl}_3(110)_{\text{Al}}$ . На рис. 6а видно, что атом кислорода из В1-позиции смещается в сторону  $\text{H}_{\text{Ti}}$ -позиции и находится приблизительно в центре треугольника, образованного двумя поверхностными атомами алюминия и одним подповерхностным атомом титана. При этом рассчитанные длины связей  $\text{O-Al}$  и  $\text{O-Ti}$  (табл. 3) для равновесной конфигурации близки к сумме ковалентных радиусов кислорода и соответствующих металлов. Разница в атомных размерах титана и алюминия (около  $0.14\text{ \AA}$ ) предполагает меньшее значение длины связи  $\text{O-Al}$ . Атомы титана и алюминия, вовлеченные во взаимодействие с кислородом в В1-позиции, по-разному смещаются относительно поверхностного слоя: атом алюминия смещается на  $0.1\text{ \AA}$  в сторону вакуума, тогда как атом титана смещается лишь символически (на  $0.01\text{ \AA}$ ) в объем сплава.

Атом кислорода в В2-позиции длинного моста внедряется в подповерхностный слой на  $0.05\text{ \AA}$  (отрицательное значение  $h_0$  в табл. 3 означает, что атом кислорода находится ниже атомов поверхностного слоя), еще глубже он внедряется в подповерхностный слой на смешанном окончании поверхности (табл. 3), однако в В1-позиции кислород находится существенно выше поверхностного слоя. Кроме того, в В2-позиции кислород смещается на  $0.25\text{ \AA}$  в сторону  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции (рис. 6б), что приводит к образованию его связи также с подповерхностным атомом алюминия (табл. 3). В то же время расстояние между кислородом и поверхностными атомами алюминия в В2-позиции на  $\text{TiAl}_3(110)_{\text{Al}}$ -поверхности на  $0.29\text{ \AA}$  больше, чем в В1-позиции, что указывает на более слабое взаимодействие кислорода с поверхностью в данной позиции. Это подтверждается расчетами ПЭС атомов поверхностных слоев для этих двух позиций (рис. 6в,г). При адсорбции кислорода в В1-позиции наблюдаются резкий пик ПЭС поверхностных атомов алюминия при  $-19\text{ эВ}$ , а также существенные изменения ПЭС ниже  $-4.0\text{ эВ}$  (рис. 6в). Двугорбая структура валентной  $2p$ -зоны кислорода

**Таблица 3.** Энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) кислорода на поверхности  $TiAl_3(110)$ , положение кислорода ( $h_0$ ) относительно поверхностного слоя, а также расстояние между кислородом и ближайшими атомами подложки  $d(O-Me)$

| Поверхность           | O-позиция      | $N_{Al}$    | $N_{Ti}$ | B1    | B2          | $T_{Al}$ | $T_{Ti}$ |
|-----------------------|----------------|-------------|----------|-------|-------------|----------|----------|
| $TiAl_3(110)_{Al}$    | $E_{ads}$ , эВ | 2.59        | 2.77     | 4.87  | 4.26        | 1.91     | —        |
|                       | $h_0$ , Å      | 0.29        | 0.61     | 0.59  | -0.05       | 1.68     | —        |
|                       | $d(O-Ti)$ , Å  | 3.19        | 1.82     | 2.21* | 2.06*       | 4.01     | —        |
|                       | $d(O-Al)$ , Å  | 2.50, 1.79* | 2.63     | 1.78  | 2.07, 1.86* | 1.68     | —        |
| $TiAl_3(110)_{Ti-Al}$ | $E_{ads}$ , эВ | 4.58        | —        | 5.45  | 4.92        | 2.95     | 3.86     |
|                       | $h_0$ , Å      | 0.22        | —        | 1.07  | -0.25       | 1.53     | 1.71     |
|                       | $d(O-Ti)$ , Å  | 2.05        | —        | 1.83  | 1.89        | 3.16     | 1.71     |
|                       | $d(O-Al)$ , Å  | 2.78, 1.92* | —        | 1.77  | 2.91, 1.91* | 1.68     | 3.28     |

*Примечание.* Звездочкой отмечено расстояние от атома кислорода до атомов подповерхностного слоя.

является следствием сильной гибридизации  $2p$ -состояний кислорода как с  $3s$ -, так и с  $3p$ -орбиталями алюминия. Меньший пик кислорода при энергиях  $-6.5$  эВ согласуется с резким пиком  $3s$ -состояний алюминия, тогда как  $3p$ -состояния алюминия имеют такую же двугорбую структуру, как и валентная зона кислорода, в этом интервале энергий.

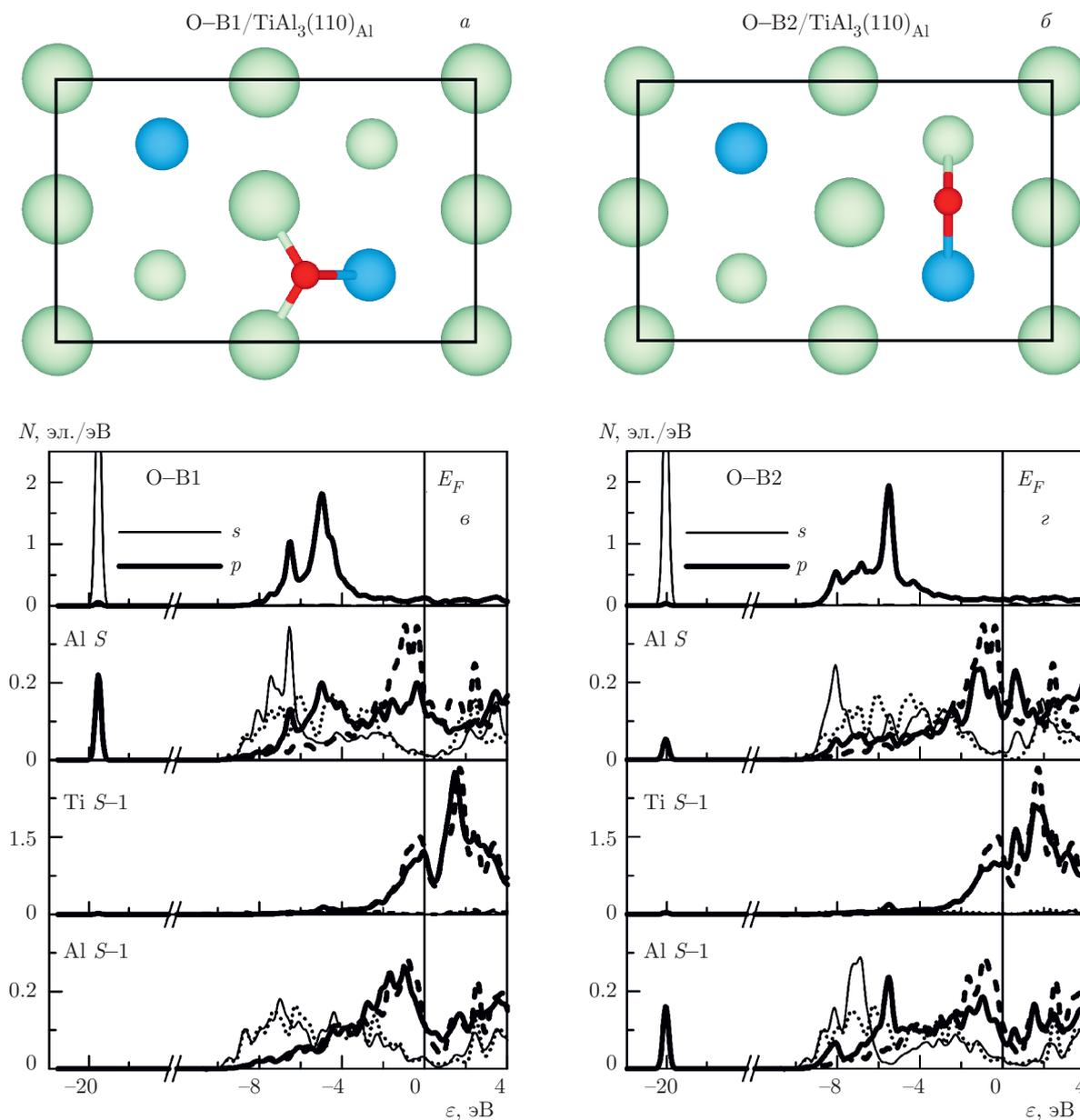
В В2-позиции во взаимодействие с кислородом в основном вовлечены более делокализованные  $3s$ -орбитали поверхностного алюминия. Тонкая структура ПЭС алюминия имеет те же особенности, что и ПЭС кислорода. Как видно на рис. 6z, положения пиков  $d$ -состояний подповерхностного титана и  $3p$ -состояний подповерхностного алюминия хорошо согласуются с резким пиком ПЭС кислорода при энергии  $-5.5$  эВ. Таким образом, во взаимодействие с кислородом вовлечены в большей степени атомы алюминия подповерхностного слоя. Однако большая длина связи O-Al и меньший на  $0.1e$  зарядовый перенос, чем в В1-позиции, обуславливает меньшую предпочтительность В2-позиции для адсорбции кислорода. Отметим, что зарядовый перенос к кислороду от подложки в В1-позиции составляет  $1.6e$ . Изменение электронных характеристик на смешанном окончании подобно описанному выше, поэтому не обсуждается. В целом появление титана в поверхностном слое, как и на поверхности (001), усиливает энергетику связи кислорода с данной поверхностью (табл. 3).

### 3.2.3. Поверхность (100)

Поверхность (100) является стехиометрической в отличие от двух выше рассмотренных поверхностей, т.е. в каждом атомном слое в направлении

[100] находятся три атома алюминия и один атом титана. Расстояние между атомными плоскостями (100) в сплаве  $TiAl_3$  составляет  $1.92$  Å, что является промежуточным значением между значениями межплоскостного расстояния для (110) и (001). Среднее значение релаксации равно  $-2.6\%$  для первого межплоскостного расстояния, при этом сильнее сокращается расстояние между атомами алюминия. Небольшая положительная релаксация ( $0.6\%$ ) получена для второго межплоскостного расстояния. Атомы алюминия, расположенные в одном слое, не являются эквивалентными, поскольку они имеют различную координацию (рис. 7a). Неэквивалентные атомы Al1 и Al2, расположенные в подповерхностном слое (рис. 7a), по-разному смещаются при релаксации: атом Al1 испытывает только нормальные смещения, тогда как атом Al2 незначительно смещается в плоскости поверхности. В поверхностном слое смещение соответствующего атома Al составляет  $0.03$  Å, а расщепление между неэквивалентными атомами алюминия в направлении нормали к поверхности равно  $0.08$  Å. Однако это расщепление уменьшается для подповерхностных атомов алюминия (около  $0.01$  Å). Кроме того, атомы алюминия, расположенные в центрах четырехугольников, образованных двумя атомами титана и алюминия, находятся выше атомов титана на  $0.02$  Å. Все эти особенности чистой поверхности  $TiAl_3(100)$  обуславливают большее число позиций, в которых может адсорбироваться атом кислорода на этой поверхности (рис. 7a).

Из табл. 4 следует, что наибольшая энергия адсорбции кислорода соответствует мостиковой



**Рис. 6.** Атомные структуры поверхности  $TiAl_3(110)_{Al}$  с адсорбированными атомами кислорода в позициях B1 (а) и B2 (б) (вид сверху) и локальные ПЭС кислорода, поверхностных (S) и подповерхностных (S-1) атомов Al и Ti, соответствующие этим позициям адсорбата (ε, z). Пунктиром и штриховыми линиями показаны ПЭС атомов для чистой поверхности

$B_{TiAl}$ -позиции между поверхностными атомами Ti и Al. Напомним, что мостиковые позиции были найдены более предпочтительными для адсорбции кислорода и на поверхности (110). Среди всех рассмотренных позиций  $B_{TiAl}$  характеризуется наименьшими длинами связи кислорода с ближайшими поверхностными атомами (табл. 4), что также указывает на сильную химическую связь кислорода с поверхностью в данной позиции. В то же время из мостиковой  $B_{Al}$ -позиции между атомами алюминия кислород смещается в  $H_{Al2}$ -позицию над атомом

алюминия второго слоя. Эта ямочная позиция в четырехугольнике, образованном одним атомом титана и тремя атомами алюминия, является наиболее предпочтительной для адсорбции кислорода из трех возможных H-позиций. Последнее обусловлено сильной связью кислорода с поверхностным атомом титана, в сторону которого он смещается на 0.46 Å. Длина связи O-Ti в  $H_{Al2}$ -позиции на 0.16 Å меньше, чем соответствующая длина связи в  $H_{Al1}$ -позиции, что свидетельствует о более сильной гибридизации s-, p-орбиталей кислорода

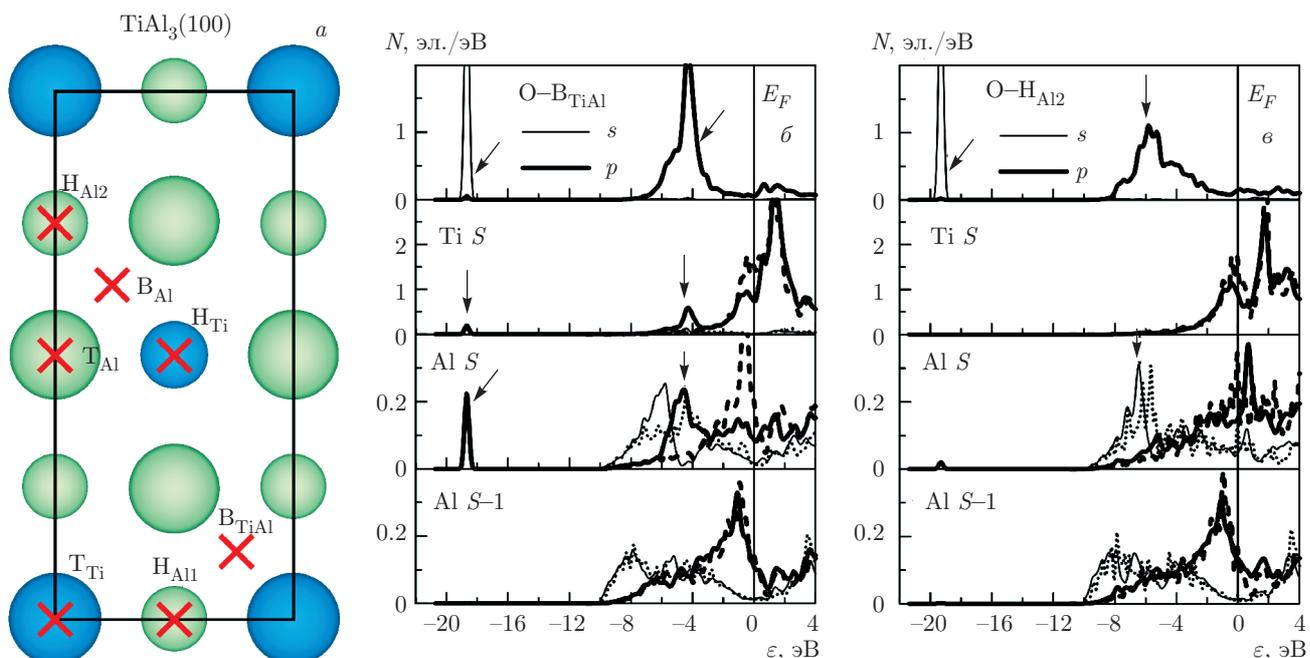


Рис. 7. Положения адсорбции кислорода (а) на поверхности  $TiAl_3(100)$  и парциальные ПЭС кислорода и ближайших поверхностных (S) и подповерхностных (S – 1) атомов алюминия и титана для позиций  $B_{TiAl}$  (б) и  $H_{Al12}$  (в). Штриховыми линиями показаны ПЭС соответствующих атомов для чистой поверхности

Таблица 4. Энергия адсорбции ( $E_{ads}$ ) кислорода на поверхности  $TiAl_3(100)$ , положение кислорода ( $h_0$ ) относительно поверхностного слоя, а также расстояние между кислородом и ближайшими атомами подложки  $d(O-Me)$

| О-позиция      | $H_{Al11}$ | $H_{Al12}$ | $H_{Ti}$   | $B_{TiAl}$ | $T_{Al}$ | $T_{Ti}$ |
|----------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|
| $E_{ads}$ , эВ | 4.28       | 4.71       | 4.11       | 4.99       | 2.36     | 3.53     |
| $h_0$ , Å      | 0.71       | 0.82       | 0.30       | 1.09       | 1.52     | 1.69     |
| $d(O-Ti)$ , Å  | 2.06       | 1.90       | 2.39       | 1.85       | 4.11     | 1.69     |
| $d(O-Al)$ , Å  | 2.22       | 2.15       | 1.96, 2.28 | 1.79       | 1.68     | 3.52     |

с  $s$ -,  $d$ -орбиталями титана в первом случае. Этот вывод подтверждается расчетами локальных и парциальных плотностей состояний поверхностных атомов для данных ямочных позиций. Энергии адсорбции кислорода в Т-позициях над обоими поверхностными атомами, как и на поверхностях (001) и (110), являются наименьшими.

В целом изменение плотностей электронных состояний ближайших к кислороду атомов в зависимости от его позиции адсорбции (100) поверхности (рис. 7б,в) подобно рассмотренному ранее для других поверхностей. Отметим, что кислород при адсорбции в мостиковой  $B_{TiAl}$ -позиции имеет два рез-

ких пика, центрированных при энергиях  $-19$  эВ и  $-4.2$  эВ (рис. 7б). При этих же энергиях на локальных ПЭС титана и алюминия имеются пики, индуцированные взаимодействием с кислородом, которые показаны стрелками на рис. 7. Видно, что пик ПЭС поверхностного алюминия при энергии  $-4.2$  эВ в основном обусловлен  $3p$ -состояниями, которые изменяются более существенно при взаимодействии с кислородом, чем  $3s$ -состояния. Взаимодействие кислорода с  $3s$ -состояниями алюминия приводит лишь к уширению резкого пика кислорода и появлению небольших особенностей на его левом плече. В то же время состояния подповерхностного атома алю-

миния практически не изменяются, поскольку исключены из прямого взаимодействия с кислородом. При адсорбции кислорода в  $\text{H}_{\text{Al}2}$ -позиции в большей степени изменяются  $3s$ -состояния алюминия (рис. 7в), поскольку имеется лишь небольшой пик, обусловленный изменением  $3p$ -состояний алюминия. Это приводит к появлению двухпиковой структуры ПЭС кислорода, при этом меньший пик при энергии  $-5.2$  эВ отражает гибридизацию  $2p$ -состояний кислорода с  $3p$ -орбиталями алюминия. В этом случае наблюдается также опустошение  $3d$ -состояний титана, которые в меньшей степени, чем в  $\text{V}_{\text{TiAl}}$ , вовлечены во взаимодействие с кислородом в данной позиции.

В целом полученные результаты указывают на уменьшение энергетики связи кислорода на поверхностях с низкими индексами сплава  $\text{TiAl}_3$  независимо от позиции адсорбции по сравнению с  $\text{TiAl}$ , что согласуется с экспериментальными данными [53].

### 3.3. Влияние концентрации кислорода на атомные и электронные свойства поверхности

Проанализируем влияние концентрации кислорода на атомную и электронную структуры поверхности  $\text{TiAl}_3(001)$  в зависимости от ее окончания. Мы использовали подход, при котором дополнительные атомы кислорода помещались в следующие по энергетической предпочтительности позиции на поверхности. Алюминиевое окончание поверхности (001) является более стабильным в пределах высоких концентраций алюминия согласно рассчитанным нами значениям поверхностных энергий поверхностей с низкими индексами (рис. 2). В этом случае тенденции в изменении плотности электронных состояний поверхностных атомов алюминия остаются подобными тенденциям, установленным нами ранее при адсорбции кислорода на поверхности сплава  $\text{TiAl}(100)$  [32]. Как было показано выше, адсорбция одного атома кислорода на обогащенной алюминием поверхности (001), что соответствует степени покрытия, равной 0.5 монослоя, приводит к формированию состояний на ПЭС поверхностных атомов алюминия, которые начинают отщепляться от дна валентных зон (рис. 8а, вторая панель сверху) вследствие образования новых связей с кислородом. Напомним, что под степенью покрытия в настоящей работе понимается отношение количества адсорбированных атомов кислорода к числу атомов в поверхностном слое подлож-

ки. Электронная структура подповерхностного титана практически не отличается от соответствующей ПЭС титана для чистой поверхности, поскольку он находится на расстоянии  $3.90 \text{ \AA}$  от кислорода и взаимодействует с ним не напрямую, а через гибридизацию с поверхностными атомами алюминия. На рис. 8а видно, что на локальных ПЭС поверхностных атомов алюминия в районе  $-4.5$  эВ начинает формироваться псевдощель, которая с повышением концентрации кислорода становится шире и смещается в сторону уровня Ферми ( $E_F$ ). При степени покрытия кислородом, равной 1.5 МЛ, когда один из атомов проникает в подповерхностный слой, на ПЭС подповерхностных атомов титана также начинают появляться отщепленные состояния в районе от  $-8.0$  эВ до  $-4.0$  эВ (рис. 8б), что отражает прямое взаимодействие титана с кислородом. В этом случае межатомное расстояние  $\text{Ti-O}$  равно  $2.10 \text{ \AA}$ . На рис. 8в,г показано изменение атомной структуры поверхности при больших концентрациях кислорода, когда последний проникает в подповерхностные слои, занимая тетраэдрические позиции. При 2.0 МЛ кислорода расщепление смешанного слоя составляет  $0.12 \text{ \AA}$ , но оно увеличивается до  $0.72 \text{ \AA}$  при 3.0 МЛ кислорода. В обоих случаях атомы титана находятся ниже подповерхностных атомов алюминия. На рис. 8а видно, что формирование оксидных слоев на алюминиевом окончании поверхности (001) практически заканчивается при степени покрытия кислородом, равной 2.0 МЛ. В то же время на ПЭС подповерхностных атомах титана (рис. 8б) даже при степени покрытия кислородом в 3.0 МЛ имеется высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , а лежащие ниже состояния при энергиях от  $-8.5$  до  $-2.0$  эВ полностью не отщепляются. Локальная ПЭС подповерхностного атома алюминия также демонстрирует наличие плотности состояний на уровне Ферми. Таким образом, с одной стороны, состояния подповерхностных атомов уже вовлечены во взаимодействие с кислородом, но, с другой стороны, металлические связи  $\text{Ti-Al}$  еще существуют. Кроме того, на  $\text{TiAl}_3(001)$  наблюдается формирование обогащенной алюминием приповерхностной области (рис. 8з), что способствует образованию на поверхности сплава  $\text{TiAl}_3$  защитной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с которой связывают его высокую коррозионную стойкость. Подобные изменения атомной и электронной структур обнаружены в наших расчетах адсорбции кислорода на поверхности  $\text{TiAl}_3(110)_{\text{Al}}$ . Эти результаты не обсуждаются в данной работе, поскольку выявленные тенденции не отличаются от описанных выше.

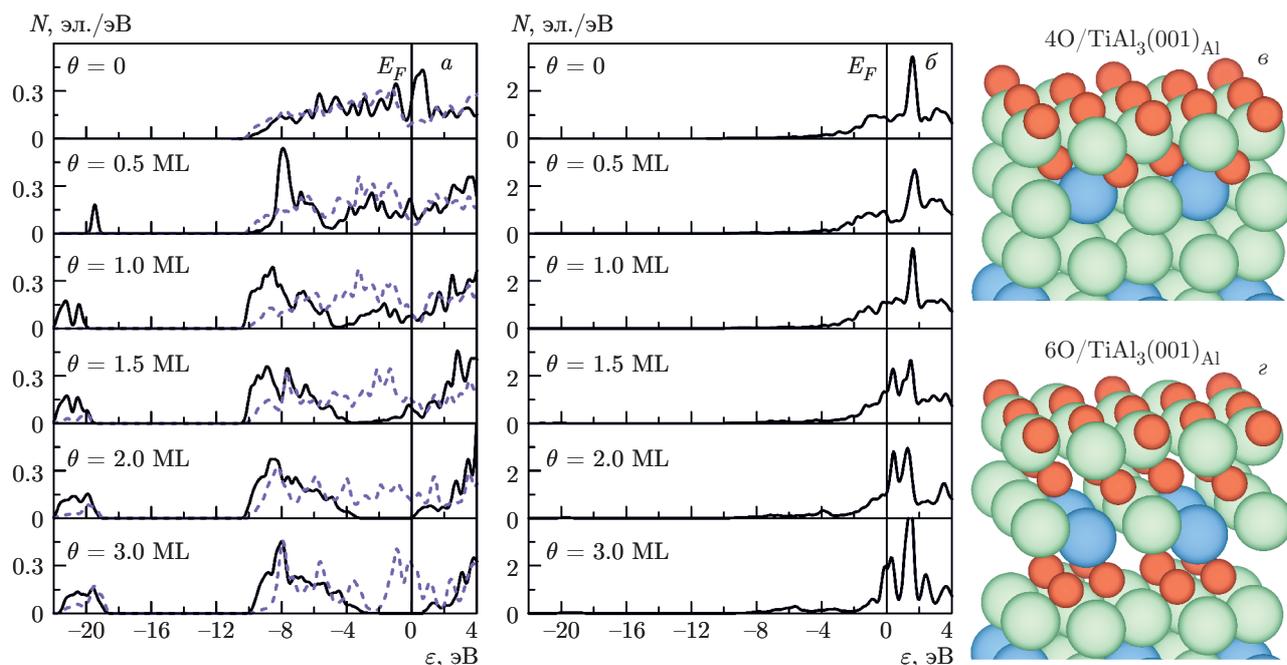
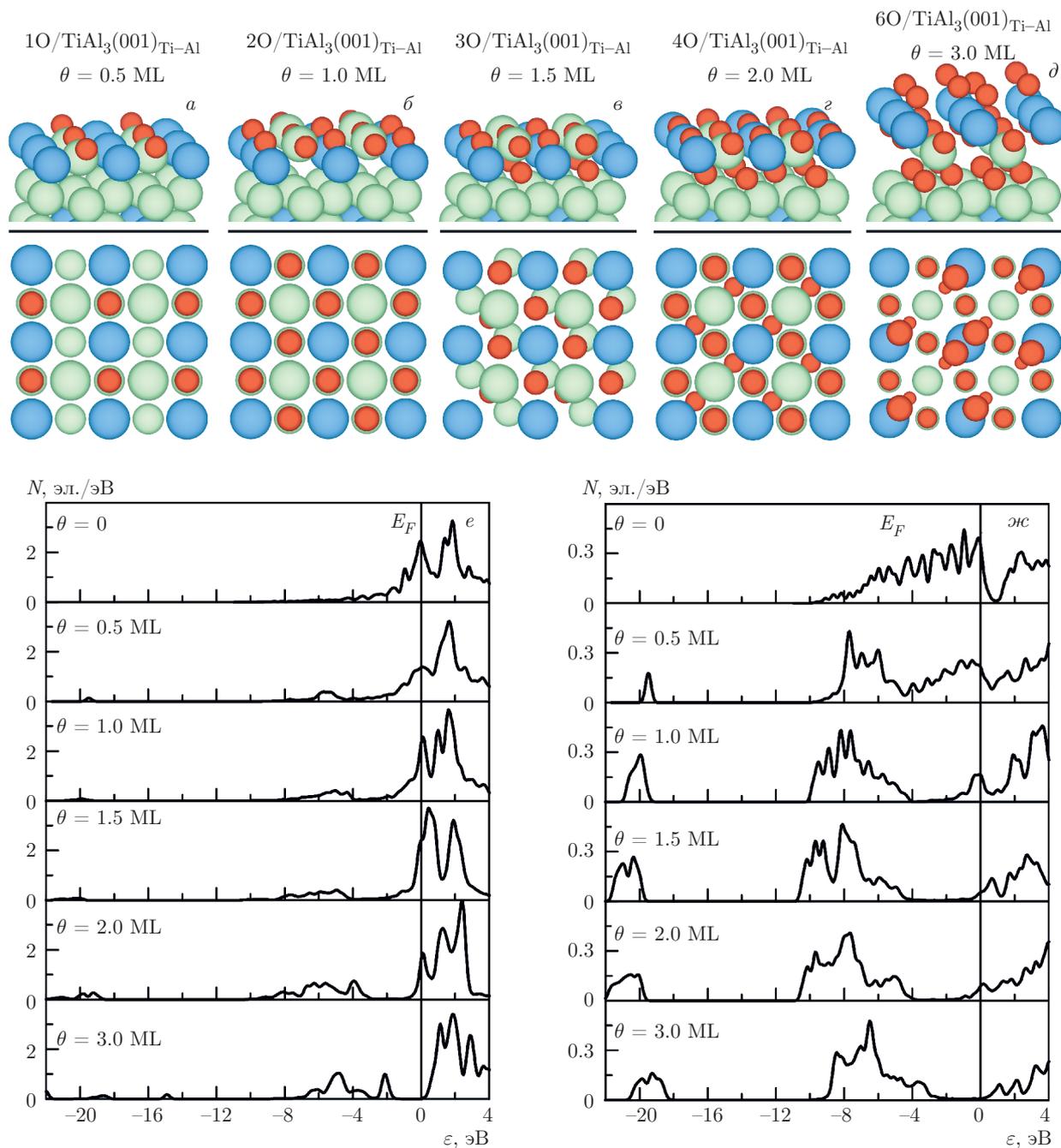


Рис. 8. Локальные ПЭС поверхностного (сплошная линия) и подповерхностного (штриховая линия) атомов Al (а) и подповерхностного атома Ti (б), ближайших к кислороду, а также атомные структуры для 2.0 ML (в) и 3.0 ML (з) кислорода на поверхности  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Al}}$

Более интересным представляется нам поведение кислорода на смешанном окончании поверхности  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$ , поскольку в этом случае во взаимодействие с кислородом вовлекаются оба элемента сплава, что наглядно проявляется на соответствующих атомных и электронных характеристиках (рис. 9). При степени покрытия кислородом, равной 0.5 ML (рис. 9а), наблюдаются аналогичные изменения локальных ПЭС поверхностных атомов, отмеченные нами выше, а именно, формируются лежащие ниже состояния вблизи дна валентных зон Al и Ti (рис. 9е,ж) и в районе  $-4.0$  эВ появляется псевдощель, указывающая на изменение механизма связи в поверхностных слоях. Адсорбция второго атома кислорода в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции (рис. 9б) приводит к расщеплению поверхностного смешанного слоя, при этом атомы алюминия находятся на  $0.87 \text{ \AA}$  выше, чем атомы титана. Это предполагает, что на поверхности сплава  $\text{TiAl}_3$  взаимодействие кислорода с алюминием сильнее, чем с титаном. На ПЭС поверхностных атомов наблюдается дальнейшее отщепление лежащих ниже состояний от дна металлических валентных зон, при этом псевдощель распространяется от  $-4.0$  до  $-2.0$  эВ. При монослойном покрытии кислородом поверхности  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  увеличивается число отщепленных состояний, расположенных при энергиях  $-19$  эВ, а сами состояния

смещаются практически на 1 эВ в сторону отрицательных энергий. Этот эффект более выражен на ПЭС атома алюминия, что свидетельствует об усилении связей O-Al на поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода способствует проникновению атома кислорода, адсорбированного в  $\text{H}_{\text{Al}}$ -позиции, в подповерхностные слои (рис. 9в), где он занимает тетраэдрическую позицию между поверхностным и подповерхностным слоями. Внедренный атом кислорода находится ниже на  $0.99 \text{ \AA}$ , чем атомы титана поверхностного слоя, расщепление которого уменьшается до  $0.75 \text{ \AA}$ . Псевдощель на ПЭС алюминия распространяется практически до  $E_F$ , на котором имеется лишь небольшая плотность электронных состояний, но она остается значительной для титановых состояний.

При концентрации кислорода в 2.0 ML расщепление поверхностного слоя уменьшается до  $0.23 \text{ \AA}$ , при этом уже атомы титана лежат выше, чем атомы алюминия. Таким образом, с повышением концентрации кислорода его взаимодействие с титаном на поверхности усиливается, что отражается на локальной ПЭС титана (рис. 9е). В частности, ширина валентной зоны титана увеличивается до 7 эВ, а  $N(E_F)$  уменьшается с 2.4 до 1.4 эл./эВ. Число лежащих ниже состояний в районе  $-21$  эВ, которые являются результатом взаимодействия  $2s$ -ор-



**Рис. 9.** (В цвете онлайн) Атомные структуры  $\text{TiAl}_3(001)_{\text{Ti-Al}}$  со степенью покрытия кислородом от 0.5 ML до 3.0 ML (*a-d*), а также соответствующие локальные ПЭС атомов Ti (*e*) и Al (*ж*), ближайших к кислороду. Атомы кислорода, титана и алюминия показаны красными, голубыми и светло-зелеными шариками

биталей кислорода с  $4s$ -орбиталями поверхностного Ti, также увеличивается. Отщепленные состояния при энергиях от  $-10$  эВ до  $-3$  эВ в основном обусловлены взаимодействием  $p$ -орбиталей кислорода с  $s$ -,  $d$ -состояниями титана. Появление псевдощели на ПЭС титана или алюминия означает формирование

новых связей Ti-O и Al-O и ослабление металлических связей Ti-Al в поверхностных слоях. В то же время присутствие состояний на  $E_F$  при степени покрытия кислородом, равной 2.0 ML, свидетельствует о том, что металлический характер поверхности не полностью потерян. Анализ атомных струк-

тур и их электронных характеристик указывает на то, что процесс формирования оксидных слоев на поверхности сплава  $TiAl_3(001)$  со смешанным окончанием и новых связей с ионной природой практически завершается при степени покрытия кислородом в три монослоя. На рис. 9d видно, что при этой концентрации кислород смещает атомы титана к поверхности, а также происходит внедрение кислорода в расщепленный слой  $Ti-Al$ , в результате чего межплоскостное расстояние между атомными слоями титана и алюминия существенно увеличивается (до  $1.63 \text{ \AA}$ ). Такое поведение обусловлено большей активностью титана в интерметаллических сплавах. Известно, что энергия самодиффузии титана в алюминиде титана на порядок больше, чем алюминия [54]. Кроме того, энергия образования оксидов титана меньше, чем  $Al_2O_3$  [55]. На рис. 9d видно, что наблюдается формирование слоистой структуры с внешним слоем оксида титана и внутренним слоем оксида алюминия. В этом случае подповерхностные атомы алюминия шестикратно координированы кислородом, при этом длины связи  $O-Al$  лежат в интервале  $1.92-2.10 \text{ \AA}$ . Нижние атомы  $Al$  имеют только по две связи с кислородом, длина которых равна  $1.81 \text{ \AA}$ . Напомним, что длины связей  $Al-O$  в  $Al_2O_3$  равны  $1.86-1.97 \text{ \AA}$ . Длины связей и химический состав данной области указывают на начало формирования  $Al_2O_3$  в подповерхностной области.

Таким образом, проведенный анализ структурных и электронных факторов показал, что при низких концентрациях кислорода на смешанном окончании поверхности (001) более предпочтительно формирование его связей с атомами алюминия, тогда как с возрастанием концентрации кислорода легче формируются связи с титаном. Как отмечалось ранее в работе [31], формирование дефектов замещения алюминием титана на смешанной поверхности  $TiAl(100)$  идет относительно легче, чем дефектов титана на узлах алюминия ( $0.46 \text{ эВ}$  и  $2.15 \text{ эВ}$ ). Однако адсорбция кислорода способствует поверхностной сегрегации титана, что ведет к селективному окислению титана и формированию оксидов титана на начальной стадии окисления поверхности [53]. Именно такое поведение может наблюдаться и на смешанном окончании поверхности  $TiAl_3(001)$ . Влияние дефектов и кислорода на стабильность поверхностей сплава  $TiAl_3$  с низкими индексами требует более детального изучения.

В целом проведенные исследования демонстрируют сильную зависимость механизма окисления от состава поверхностных слоев. Очевидно, что в дальнейшем необходимо более детальное изучение сегре-

гации примесей на поверхность сплава, а также их влияния на адсорбцию и диффузию кислорода через границу раздела. Как показано в нашей работе [55], такие примеси как  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Mo$ ,  $Hf$ ,  $Ta$ ,  $W$  и  $Re$  увеличивают энергию образования вакансий в  $TiO_2$ , поэтому образующийся внутренний оксидный слой может служить эффективным барьером для диффузии кислорода.

### 3.4. Диффузия кислорода в объемном сплаве $TiAl_3$

В заключение рассмотрим диффузию кислорода в объеме сплава  $TiAl_3$  и сравним полученные энергетические барьеры с результатами для сплава  $\gamma-TiAl$  эквивалентного состава. Поскольку размеры решетки в направлениях  $[100]$  и  $[010]$  в два раза меньше, чем в направлении  $[001]$ , минимальный размер ячейки для расчетов диффузии кислорода —  $(2 \times 2 \times 1)$ . Как показано в нашей работе [32], увеличение размера расчетной ячейки ведет к незначительным изменениям значений барьеров (около  $5-10\%$ ) и не влияет на установленные тенденции. Отметим, что расчеты проводились с учетом релаксации положений атомов матрицы вблизи позиции атома кислорода для всех его конфигураций, но симметрия решетки при этом сохранялась.

Энергия абсорбции кислорода в позиции  $O2$  (рис. 10) в центре октаэдра, образованного пятью атомами алюминия и одним атомом титана, на  $0.15 \text{ эВ}$  выше, чем в позиции  $O1$  в октаэдре, образованном четырьмя атомами алюминия и двумя атомами титана. Обратная тенденция была получена в сплаве  $\gamma-TiAl$ , поскольку абсорбция кислорода предпочтительней в октаэдре с большим содержанием титана. В сплаве  $TiAl_3$  энергия абсорбции кислорода в обогащенном алюминием тетраэдре, содержащем три атома алюминия и один атом титана, лишь на  $0.05 \text{ эВ}$  меньше, чем в  $O2$ -позиции. Энергетическая предпочтительность  $O2$ -позиции для абсорбции кислорода объясняется теми же факторами, что были приведены нами ранее для объяснения предпочтительности мостиковой  $V_{TiAl}$ -позиции на поверхности  $TiAl_3(100)$ : сдвигом кислорода в сторону титана и, как следствие, меньшей длиной связи  $Ti-O$ , чем в  $O1$ -позиции, а также большим ионным вкладом в механизм химической связи.

В отличие от  $\gamma-TiAl$  [32], в сплаве  $TiAl_3$  все позиции имеют в окружении больше атомов алюминия, чем титана. Напомним, что диффузия кислорода в  $\gamma-TiAl$  между октаэдрическими позициями, обогащенными титаном, была найдена менее пред-

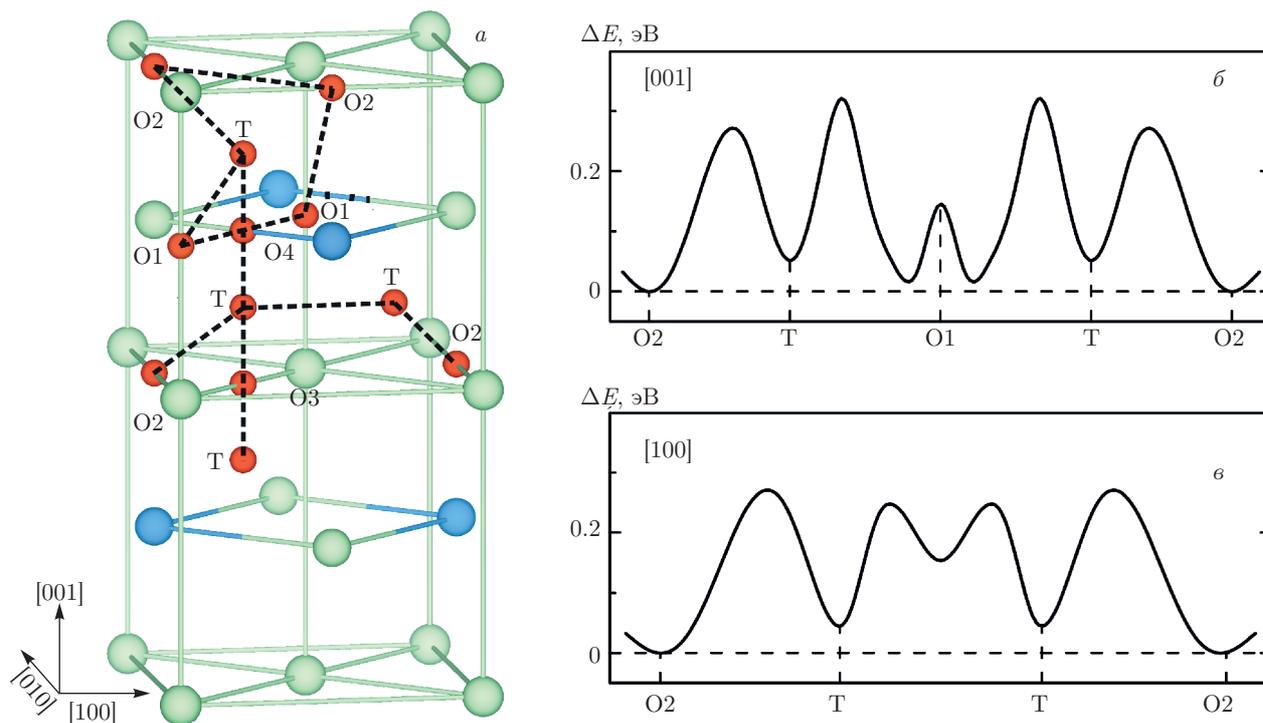


Рис. 10. Атомная структура ячейки сплава  $TiAl_3$  с октаэдрическими и тетраэдрическими позициями для атома кислорода (а), а также диффузионные профили для предпочтительных путей диффузии вдоль направления  $[001]$  (б) и  $[100]$  (в)

почтительной, чем между позициями, обогащенными алюминием, а в целом диффузионные барьеры между позициями вдоль алюминиевых слоев или через эти слои были существенно ниже, чем из позиций, обогащенных титаном. Это предполагает, что барьеры диффузии кислорода в обогащенном алюминием сплаве должны быть ниже, чем в  $\gamma$ -TiAl.

Рассчитанные значения энергетических барьеров для путей, показанных пунктирными линиями на рис. 10а, приведены в табл. 5. Видно, что энергетический барьер между O2-позициями существенно ниже, чем между O1-позициями с меньшим содержанием алюминия в ближайших соседях. Кроме того, значение энергетического барьера между O1-позициями меньше примерно на 1.0 эВ, чем между обогащенными титаном O1-позициями (3.02 эВ) в  $\gamma$ -TiAl [32]. Диффузионный барьер между тетраэдрическими позициями вдоль направления  $[001]$  через O3-позицию в алюминиевом слое (рис. 10а) практически в четыре раза ниже, чем соответствующий барьер через O4-позицию. В последнем случае седловая точка находится в мостиковой позиции между атомами алюминия и титана. Следует заметить, что хотя барьер вдоль пути  $T \rightarrow O3 \rightarrow T$  мал, но он не соответствует трансляционной диф-

Таблица 5. Значения энергетических барьеров диффузии кислорода в сплаве  $TiAl_3$

| Диффузионный путь | Значение барьера, эВ |
|-------------------|----------------------|
| O1 → O1           | 2.05                 |
| O2 → O2           | 0.58                 |
| O2 → O1           | 1.45                 |
| O1 → O2           | 1.31                 |
| O1 → T            | 0.18                 |
| T → O1            | 0.27                 |
| O2 → T            | 0.25                 |
| T → O2            | 0.20                 |
| T → O3 → T        | 0.52                 |
| T → O4 → T        | 2.14                 |
| T → T             | 0.18                 |

фузии, и его следует рассматривать как часть более сложного пути. Как следует из табл. 5, энергетические барьеры для диффузии кислорода вдоль путей

$O1 \rightarrow T$  или  $O2 \rightarrow T$  также малы, при этом обратная диффузия  $T \rightarrow O2$  более предпочтительна, чем  $T \rightarrow O1$ , что обусловлено большей предпочтительностью  $O2$ -позиции для адсорбции кислорода. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что траекторией с наименьшей энергией вдоль направления  $[001]$  будет  $O2 \rightarrow T \rightarrow O1 \rightarrow T \rightarrow O2$  (рис. 10б), при этом энергия активации лежит в интервале примерно от 0.18 эВ до 0.27 эВ.

В направлениях  $[100]$  и  $[010]$  наименьший энергетический барьер получен для диффузии кислорода по тетраэдрическим позициям, когда он мигрирует между алюминиевым и смешанным слоями. Барьер диффузии кислорода между тетраэдрическими позициями понижается с 0.81 эВ в  $\gamma$ -TiAl [32] до 0.18 эВ в TiAl<sub>3</sub>. В то же время миграция кислорода вдоль траектории  $O2 \rightarrow T \rightarrow T \rightarrow O2$  (рис. 10в) также происходит практически без барьера. Это свидетельствует о высокой мобильности кислорода в TiAl<sub>3</sub> независимо от направления его диффузии.

Таким образом, проведенные расчеты подтвердили, что с повышением концентрации алюминия барьеры диффузии кислорода между обогащенными алюминием позициями или через алюминиевый слой уменьшаются, так же как в сплаве эквивалентного состава. Однако позиции вблизи титановых атомов не будут являться ловушками, как в  $\gamma$ -TiAl, поскольку барьеры из этих позиций достаточно низки. Отметим, что установленные тенденции имеют место и в обогащенном титане сплаве Ti<sub>3</sub>Al, в котором получено увеличение барьеров диффузии между обогащенными позициями титана до 3.64 эВ. В данной работе мы не останавливаемся на обсуждении результатов диффузии кислорода с поверхности в глубь сплава, поскольку тенденции, обнаруженные ранее для  $\gamma$ -TiAl [32], остаются справедливыми и для TiAl<sub>3</sub>. Рост плотного защитного слоя оксида алюминия не будет подавляться на поверхности TiAl<sub>3</sub>, поскольку атомы кислорода не захватываются смешанными слоями Ti-Al в отличие от титановых слоев в TiAl.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты расчетов адсорбции кислорода на поверхностях сплава TiAl<sub>3</sub> (001), (100) и (110) с низкими индексами, выполненных методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала плотности. Показано, что на поверхности (001) независимо от ее окончания кислород предпочитает ад-

сорбироваться в ямочной H<sub>Al</sub>-позиции. На алюминиевом окончании поверхности TiAl<sub>3</sub>(110), стабильной в широком интервале изменений химического потенциала алюминия, энергетически предпочтительной для кислорода является V1-позиция короткого моста. Установлено, что энергии связи кислорода на смешанных окончаниях поверхностей (001) и (110) больше, чем на алюминиевом окончании независимо от позиции адсорбции. На стехиометрической поверхности TiAl<sub>3</sub>(100) наибольшая энергия адсорбции кислорода получена в мостиковой V<sub>TiAl</sub>-позиции. Проведен анализ структурных и электронных факторов, обуславливающих энергетическую предпочтительность рассмотренных позиций для адсорбции кислорода.

На примере поверхности (001) анализируются изменения атомной и электронной структур при поверхностных слоях при повышении концентрации кислорода в зависимости от ее окончания. Расчеты указывают, что на алюминиевом окончании поверхностей (001) или (110) наблюдается приоритет окисления алюминия над окислением титана, что согласуется с экспериментальными данными [1, 14, 15] по окислению поверхности сплава TiAl<sub>3</sub>, а процесс формирования запрещенной щели заканчивается при степени покрытия в два монослоя. Это отражает завершение процесса превращения металлической поверхности в оксидную. На смешанных окончаниях поверхностей с низкими индексами взаимодействие кислорода с алюминием превалирует над взаимодействием с титаном при низких концентрациях (до 1.5 МЛ кислорода), тогда как при высоких концентрациях связь кислорода с титаном сильнее, что приводит к формированию обогащенного титаном слоя и, как следствие, к образованию оксидов титана на поверхности.

Проведенный расчет энергетических барьеров для диффузии кислорода в сплаве TiAl<sub>3</sub> показал, что миграция кислорода более предпочтительна между тетраэдрическими позициями как в области между алюминиевым и смешанным слоями, так и через алюминиевый слой. Увеличение концентрации алюминия приводит к понижению энергетических барьеров для диффузии кислорода в объемном материале.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта (№ 14-02-91150а\_ГФЕН) и проекта NSFC (№ 513111054), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Численные расчеты частично выполнены на суперкомпью-

тере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете, а также с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова [56].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Li and W. Gao, in: *Intermetallics Research Progress*, ed. by N. Berdovsky, Nova Science Publishers, New York (2008), p. 1.
2. Я. Полмеар, *Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов*, Техносфера, Москва (2008).
3. F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin et al., *Oxid. Met.* **10**, 113 (1976).
4. A. Galerie, Y. Wouters, and J. P. Petit, *Mater. Sci. Forum* **251–254**, 113 (1997).
5. M. Gobel, J. D. Sunderkotter, D. I. Mircea et al., *Surf. Interf. Anal.* **29**, 321 (2000).
6. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Science, London (1988).
7. A. Rahmel and P. J. Spencer, *Oxid. Met.* **35**, 53 (1991).
8. K. L. Luthra, *Oxid. Met.* **36**, 475 (1991).
9. Т. Г. Аванесян, Дисс. ... канд. хим. наук, НИТУ «МИСиС», Москва (2014).
10. S. Becker, A. Rahmel, W. J. Quadackers et al., *Oxid. Met.* **38**, 425 (1992).
11. M. Schmitz-Niederer and M. Schütze, *Oxid. Met.* **52**, 225 (1999).
12. C. Lang and M. Schütze, *Oxid. Met.* **46**, 255 (1996).
13. C. Lang and M. Schütze, *Mater. Corros.* **48**, 13 (1997).
14. Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami et al., *J. Mater. Sci.* **24**, 1599 (1989).
15. J. L. Smialek and D. L. Humphrey, *Scripta Metall. Mater.* **26**, 1763 (1992).
16. K. Hirukawa, H. Mabuchi, and Y. Nakayama, *Scripta Metall. Mater.* **25**, 1211 (1991).
17. L. J. Parfitt, J. L. Smialek, J. P. Nic et al., *Scripta Metall. Mater.* **25**, 727 (1991).
18. S. P. Chen, W. Zhang, Y. H. Zhang et al., *Scripta Metall. Mater.* **27**, 455 (1992).
19. D. B. Lee, S. H. Kim, K. Niinobe et al., *Mater. Sci. Eng. A* **290**, 1 (2000).
20. N. Yamaguchi, T. Kakeyama, T. Yoshioka et al., *Mater. Trans. JIM* **43**, 3211 (2002).
21. C. Woodward, S. Kajihara, and L. H. Yang, *Phys. Rev. B* **57**, 13459 (1998).
22. Y. Song, R. Yang, D. Li et al., *J. Mater. Res.* **14**, 2824 (1999).
23. D. Music and J. Schneider, *Phys. Rev. B* **74**, 174110 (2006).
24. H. Li, M. Liu, S. Q. Wang et al., *Acta Metall. Sinica* **42**, 897 (2006).
25. H. Li, S. Wang, and H. Ye, *J. Mater. Sci. Technol.* **25**, 569 (2009).
26. S. Y. Liu, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 075419 (2009).
27. H. R. Gong, Y. H. He, and B. Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101907 (2008).
28. H. R. Gong, *Intermetallics* **17**, 562 (2009).
29. L. Wang, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 265009 (2011).
30. Y. Song, J. H. Dai, and R. Yang, *Surf. Sci.* **606**, 852 (2012).
31. L. Wang, J. Shang, F. H. Wang et al., *Acta Materialia* **61**, 1726 (2013).
32. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, Ц. М. Ху и др., *ЖЭТФ* **147**, 292 (2015).
33. A. V. Bakulin, S. E. Kulkova, Q. M. Hu et al., *Comput. Mater. Sci.* **97**, 55 (2015).
34. T. Hong, T. J. Watson-Yang, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **41**, 12462 (1990).
35. D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345 (1992).
36. O. I. Velikokhatnyi, S. V. Eremeev, I. I. Naumov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8763 (2002).
37. Z. Chen, H. Zou, F. Yu et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **71**, 946 (2010).
38. L. Wang, J. Gong, and J. Gao, *Adv. Mater. Res.* **299–300**, 417 (2011).
39. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
40. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **59**, 1758 (1999).

41. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
42. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
43. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
44. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
45. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
46. P. Norby and A. N. Christensen, Acta Chem. Scand. A **40**, 157 (1986).
47. H. Shi and C. Stampfl, Phys. Rev. B **76**, 075327 (2007).
48. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
49. G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, Surf. Sci. **324**, 305 (1995).
50. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
51. O. J. Kleppa, J. Phase Equilib. **15**, 240 (1994).
52. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Ohio (1973).
53. M. R. Shanabarger, Appl. Surf. Sci. **134**, 179 (1998).
54. M. Ramachandran, D. Mantha, C. Williams et al., Metall. Mater. Trans. A **42**, 202 (2011).
55. F. P. Ping, Q. M. Hu, A. V. Bakulin et al., Intermetallics **68**, 57 (2016).
56. В. Воеводин, С. Жуматий, С. Соболев и др., Открытые системы **7**, 36 (2012).