

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Ti_5Si_3$

*Л. С. Чумакова<sup>a</sup>, А. В. Бакулин<sup>a\*</sup>, С. Е. Кулькова<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Томск, Россия*

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

Поступила в редакцию 25 января 2022 г.,  
после переработки 1 февраля 2022 г.  
Принята к публикации 2 февраля 2022 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны атомная и электронная структуры, модули упругости, вибрационные частоты и термодинамические характеристики силицида титана  $Ti_5Si_3$ . Рассчитана поверхность Ферми и оценена скорость электронов на всех ее четырех листах. Анализ пространственной зависимости линейной сжимаемости и модулей Юнга и сдвига показал их слабую анизотропию, тогда как анизотропия коэффициента Пуассона является более выраженной. Рассчитан фононный спектр силицида титана и проведена оценка термодинамических характеристик. Показано, что в целом результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0044451022060116

EDN: DUUZAV

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к изучению физико-химических и механических свойств силицидов обусловлен их технологическими приложениями. Прежде всего, это было связано с масштабным производством компьютеров на основе кремния в 80-х годах, когда силициды использовались в основном в качестве омических контактов из-за низкого электрического сопротивления и термической совместимости с кремнием [1, 2]. Последняя достигается за счет использования фаз, находящихся в термодинамическом равновесии с кремнием, а именно дисилицидов, среди которых наиболее полезными свойствами обладают  $TiSi_2$ ,  $CoSi_2$  и  $WSi_2$  [1–5].

Вторая область применения силицидов связана с ограничением использования металлических сплавов в качестве конструкционных материалов при высоких температурах. Известно, что суперсплавы, являющиеся основными материалами для данных приложений, быстро теряют сопротивление ползучести и стойкость к окислению при температурах

выше 1100 °С. Поэтому считается, что конструкционный материал, который будет выдерживать температуры от 1300 до 1600 °С, окажет такое же большое влияние на мировую экономику, как и микроэлектронная промышленность. Необходимость повышения рабочей температуры с сохранением хороших механических свойств привела к интенсивным исследованиям интерметаллических сплавов, которые продолжают и в настоящее время. Изначально интерметаллиды привлекали такими свойствами, как высокая температура плавления (для некоторых — выше 2000 °С), низкая удельная плотность (ниже 7 г/см<sup>3</sup>) и широкие возможности легирования. Поскольку количество интерметаллических соединений очень велико, большая часть ранних исследований была связана с нахождением наиболее перспективных материалов на основе анализа ряда характеристик. Были сформулированы необходимые требования к свойствам материалов для высокотемпературных приложений, которые включали высокое сопротивление ползучести и стойкость к окислению при температурах выше 1000 °С, низкую плотность, сохранение прочности при повышенных температурах, а также возможность понижения хрупкости, присущей некоторым интерметаллическим соединениям, путем легирования. Наиболее

\* E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

перспективными в этом ключе оказались алюминиды и силициды переходных металлов. Были установлены также наиболее важные аспекты синтеза таких материалов. В частности было показано, что легирующие добавки даже в очень малых количествах, а также способ обработки могут существенно влиять на их свойства [6–8].

Известно, что  $\gamma$ -TiAl и сплавы на его основе обладают целым комплексом уникальных механических свойств, в том числе отмеченных выше, что делает их перспективными материалами для применения в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной промышленности. Однако стойкость к окислению алюминидов титана при высоких температурах остается недостаточно высокой [9], что ограничивает их технологические приложения. Считается, что легирование кремнием сплава  $\gamma$ -TiAl улучшает коррозионную стойкость. Например, в работе [10] теоретическими методами было показано, что примесь кремния способствует локальному повышению концентрации титана в сплаве  $\gamma$ -TiAl путем образования Ti-антиструктурных атомов. Последнее приводит к повышению химической активности алюминия и, как следствие, способствует образованию защитного слоя  $Al_2O_3$ . Кроме того, в [11] было установлено, что примесь Si, а также Nb, Ta и W, замещая Ti в пленке  $TiO_2$ , понижает коэффициент диффузии кислорода, что также должно повышать коррозионную стойкость TiAl. В работе [12] экспериментально было показано, что образование пленки силицида титана состава  $Ti_5Si_3$  и слоев, обогащенных алюминием, приводит к образованию  $Al_2O_3$ , который подавляет дальнейшее окисление и, следовательно, способствует значительному повышению коррозионной стойкости сплава. Однако противоположный вывод о влиянии кремния был сделан в работе [13]. Авторы считают, что образование хрупкой фазы  $Ti_5Si_3$  приводит к растрескиванию и отслаиванию оксидной шкалы. Недавно в работе [14] путем холодного напыления Al-40Si (масс.%) на поверхность сплава  $\gamma$ -TiAl было создано новое диффузионное покрытие  $Ti(Al,Si)_3$ , которое значительно повысило стойкость сплава к окислению. В процессе окисления образовался стабильный диффузионный барьер, состоящий из фазы  $Ti_5Si_3$ , который, как показали авторы [14], может тормозить интердиффузию между покрытием и подложкой и способствовать формированию оксидной шкалы  $Al_2O_3$ .

Силициды со стехиометрией  $M_5Si_3$  обладают многими преимуществами по сравнению с другими силицидами. Кристаллическая структура является гексагональной, если  $M = Sc, Y, Ti, Mn$ , и объем-

но-центрированной тетрагональной в случае  $M = V, Mo, W$ . В отличие от других силицидов возможности легирования этих структур выражены в большей степени. Кроме того, гексагональная структура может вместить до 11 ат.% небольших атомов, таких как B, C, O и др., т. е. эти соединения также обладают значительными возможностями междуузельного легирования, которые не наблюдаются для силицидов любой другой стехиометрии. Другие преимущества включают более высокую температуру плавления (например, 2130 °C в случае  $Ti_5Si_3$ ) и потенциал для вязкого упрочнения [15, 16].

К недостаткам идеальных соединений  $M_5Si_3$  следует отнести недостаточную стойкость к окислению, низкую вязкость разрушения и высокую анизотропию свойств. Последние являются результатом анизотропной кристаллической структуры, что приводит к появлению при обработке остаточных напряжений и микротрещин [7]. Следует отметить, что обработка силицидов затруднена, поскольку углерод, кислород, азот и другие примеси стремятся заполнить междуузельное пространство.

Для того чтобы понять на микроскопическом уровне влияние формирования фазы  $Ti_5Si_3$  на диффузию кислорода и интерфейсную прочность, необходимо, прежде всего, изучить его электронную и фононную структуру, а также физико-химические и механические свойства, что и является целью настоящей работы. Кроме того, проводятся оценки ряда термодинамических характеристик силицида титана, а также коэффициент теплового расширения.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты атомной и электронной структур соединения  $Ti_5Si_3$  проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [17, 18] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме PBE [19]. Энергия обрезания была равна 550 эВ. Оптимизация электронной структуры проводилась с точностью  $10^{-6}$  эВ. Релаксация атомной структуры проводилась методом сопряженных градиентов с использованием полной оптимизационной схемы, допускающей изменение положения атомов, формы и размера ячейки. Сходимость считалась достигнутой, когда силы, действующие на атомы, не превышают  $10^{-4}$  эВ/Å. В расчетах использовалась  $\Gamma$ -центрированная сетка  $k$ -точек  $7 \times 7 \times 9$ .

Зарядовые состояния атомов и заселенность перекрывания орбиталей оценивались с помощью

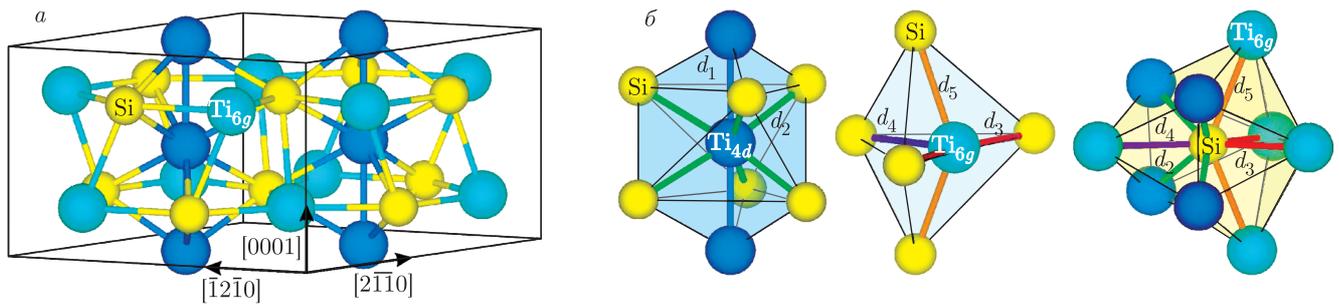


Рис. 1. Равновесная атомная структура соединения  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (а), локальное окружение атомов  $\text{Ti}_{4d}$ ,  $\text{Ti}_{6g}$  и Si (б)

Таблица 1. Параметры решетки соединения  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в сопоставлении с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. В скобках приведено отличие от экспериментальных значений в процентах

Структурные параметры	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$	$x_{\text{Ti}}$	$x_{\text{Si}}$
Настоящие результаты (PAW PBE)	7.466 (+0.07)	5.108 (-0.83)	0.684 (-0.87)	0.2502 (+1.17)	0.6081 (+0.30)
Эксперимент [23]	7.461	5.151	0.690	0.2473	0.6063
Теория (NCPD LDA) [24]	7.377	5.084	0.689	0.2473	0.6063
Теория (PP GGA) [25]	7.472	5.132	0.687	—	—

метода DDEC6 [20], который представляет собой уточнение электростатического химического метода, основанного на электронной плотности (Density Derived Electrostatic and Chemical approach). Заселенность кристаллических орбиталей Гамильтона (СОНР) рассчитывалась с помощью программы LOBSTER [21, 22].

Функция локализации электронов (ELF) рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 - (D/D_h)^2}, \quad (1)$$

где  $D$  — плотность кинетической энергии Паули электронного газа со спином «вверх»:

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_\uparrow|^2}{\rho_\uparrow}, \quad (2)$$

где  $\varphi_i$  — орбитали Кона–Шема,  $\rho_\uparrow$  — плотность электронов со спином «вверх»; а  $D_h$  — плотность кинетической энергии однородного газа электронов со спином «вверх»:

$$D_h = \frac{3}{10} (2\pi^2 \rho_\uparrow)^{5/3}. \quad (3)$$

Необходимо отметить, что по определению функция ELF может принимать значения от 0 до 1, при этом

в области  $\text{ELF} \rightarrow 1$  наблюдается локализация электронных пар, кинетическая энергия которых стремится к нулю. Области  $\text{ELF} = 1/2$  соответствуют полной делокализации электронов, например, в случае однородного электронного газа. Наконец, значения  $\text{ELF} \rightarrow 0$  характерны для областей, разделяющих электронные пары, где плотность кинетической энергии высока.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Атомная и электронная структуры

Соединение  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  имеет гексагональную структуру  $D_{8h}$  и характеризуется пространственной группой  $P6_3/mcm$  (№ 193). Атомы титана занимают два типа позиций Вайкоффа (Wyckoff positions)  $4d$  ( $1/3, 2/3, 0$ ) и  $6g$  ( $x, 0, 1/4$ ), атомы кремния также занимают  $6g$ -позиции (рис. 1а). Равновесные параметры решетки и смещения атомов Ti и Si в  $6g$ -позициях приведены в табл. 1. Видно, что рассчитанные структурные параметры  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  находятся в согласии с результатами ранних теоретических и экспериментальных работ.

На рис. 1б показано локальное окружение атомов каждого типа и приведены обозначения для

межатомных связей, которые будут использоваться далее. Видно, что атомы  $Ti_{4d}$  образуют две связи  $d_1$  (2.55 Å) с соседними атомами  $Ti_{4d}$  и шесть связей  $d_2$  (2.63 Å) с атомами кремния. Другие атомы  $Ti_{6g}$  пятикратно координированы атомами кремния, при этом две связи  $d_3$ , лежащие в плоскости (0001), имеют наименьшую длину 2.57 Å. Связь  $d_4$  (2.67 Å) также расположена в плоскости (0001), но ориентирована вдоль кристаллографического направления  $\langle 2110 \rangle$  или  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Только две связи  $d_5$  (2.76 Å) обуславливают взаимодействие  $Ti_{6g}$ -Si между атомными слоями. Таким образом, каждый атом кремния образует четыре связи  $d_2$  с атомами  $Ti_{4d}$  и пять связей с атомами  $Ti_{6g}$ : две из них  $d_3$ -типа, одна —  $d_4$  и две —  $d_5$ .

На рис. 2а, на котором приведен электронный энергетический спектр  $Ti_5Si_3$ , видно, что соединение является проводником, поскольку кривые дисперсии пересекают уровень Ферми ( $E_F$ ) вдоль разных направлений в неприводимой части зоны Бриллюэна. Отметим, что приведенные состояния вблизи  $E_F$  позволяют интерпретировать рассчитанные листы поверхности Ферми, которые обсуждаются ниже. На рис. 2б видно, что валентная зона состоит из двух подзон: первая, расположенная при энергиях от -10.2 до -6.3 эВ, образована преимущественно  $s$ -состояниями Si, вторая, расположенная выше -5.0 эВ, обусловлена преимущественно  $p$ -состояниями Si, а при энергиях выше -3.6 эВ —  $d$ -состояниями Ti. При этом электронная структура атомов  $Ti_{4d}$  и  $Ti_{6g}$  отличается только высотой отдельных пиков, тогда как их расположение на энергетической шкале совпадает. Кроме того, положение пиков на кривых плотности электронных состояний атомов Ti двух типов хорошо коррелирует с соответствующими пиками на кривой плотности электронных состояний Si, что указывает на сильное взаимодействие этих атомов. На рис. 2б видно, что на кривой полной плотности электронных состояний уровень Ферми находится в локальном минимуме, что, согласно критерию Ямашиты [26], указывает на стабильность силицида. На рис. 2в приведены кривые СОНР для всех пяти типов связей в соединении  $Ti_5Si_3$ . Видно, что только в случае  $d_1$ -связи между атомами  $Ti_{4d}$  связующие орбитали являются частично заполненными, тогда как для остальных типов связей уровень Ферми отделяет связующие состояния от разрыхляющих. Последнее указывает на ковалентный вклад в механизм химической связи.

Все характеристики связей, включая зарядовое состояние взаимодействующих атомов, приведены в табл. 2. Площадь под кривой СОНР (-СОНР), так

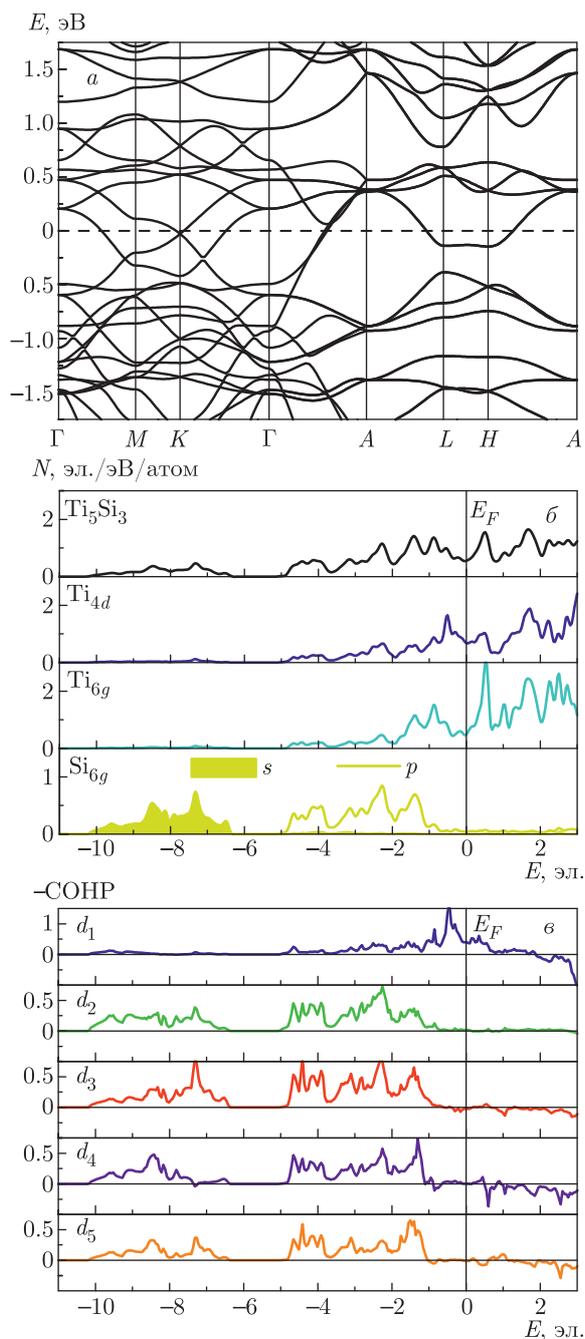


Рис. 2. Электронный энергетический спектр соединения  $Ti_5Si_3$  (а), полная и локальные плотности электронных состояний (б), а также кривые СОНР для всех типов связей (в)

же как и заселенность перекрывания орбиталей ( $\theta$ ), рассчитанная методом DDEC6, могут служить мерой ковалентности химической связи. Однако первая величина измеряется в электронвольтах, тогда как вторая в электронах, что делает невозможным их прямое сопоставление, хотя корреляция между

Таблица 2. Характеристики связей в соединении  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 

Характеристика	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$d_3, \text{Å}$	$d_4, \text{Å}$	$d_5, \text{Å}$
Связь $X-Y$	$\text{Ti}_{4d}-\text{Ti}_{4d}$	$\text{Ti}_{4d}-\text{Si}$	$\text{Ti}_{6g}-\text{Si}$	$\text{Ti}_{6g}-\text{Si}$	$\text{Ti}_{6g}-\text{Si}$
Ориентация	[0001]	mix	(0001)	$\langle \bar{2}110 \rangle, \langle 1\bar{1}00 \rangle$	mix
Длина, $\text{Å}$	2.55	2.63	2.57	2.67	2.76
-ИОНР, эВ	1.50	1.84	2.15	1.55	1.44
$\theta$ , эл.	0.24	0.34	0.45	0.33	0.30
$q(X)$ , эл.	0.74	0.74	0.63	0.63	0.63
$q(Y)$ , эл.	0.74	-1.12	-1.12	-1.12	-1.12

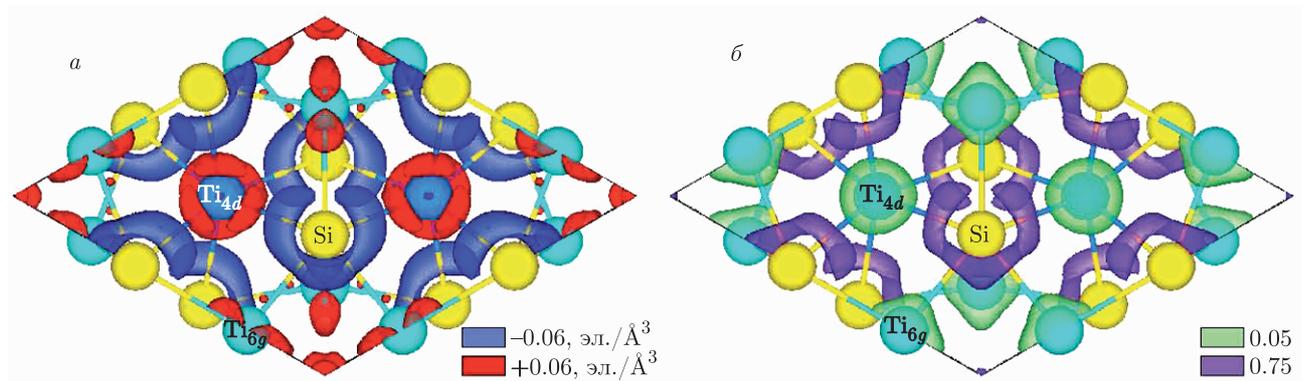


Рис. 3. Распределение разности зарядовой плотности (а): области аккумуляции и ухода заряда показаны соответственно синим и красным цветом; функции локализации электронов (б): области локализации электронных пар и их разделения показаны соответственно фиолетовым и зеленым цветом

ними имеет место. Из табл. 2 следует, что уменьшение длины связи  $\text{Ti}-\text{Si}$  коррелирует с увеличением значений  $-\text{ИОНР}$  и  $\theta$ . В то же время атомы  $\text{Ti}_{6g}$  отдают меньший заряд атомам  $\text{Si}$ , чем  $\text{Ti}_{4d}$ , что указывает на большую ионность связей в последнем случае. Очевидно, что  $d_1$ -связь ( $\text{Ti}_{4d}-\text{Ti}_{4d}$ ) является преимущественно металлической с незначительной примесью ковалентности. Поскольку она может формироваться с помощью только  $d_{z^2}$ -орбиталей  $\text{Ti}$ , которые практически не заполнены, то заселенность перекрывания орбиталей в этом случае минимальна.

На рис. 3а приведено распределение разности зарядовой плотности ( $\Delta\rho$ ), которое рассчитывалось как разность между суммой атомных электронных плотностей  $\rho_{at}$  всех атомов и самосогласованной электронной плотностью соединения  $\rho_{sc}$ :

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_{at}(\mathbf{r}) - \rho_{sc}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Отметим, что отрицательные значения  $\Delta\rho$  соответствуют областям пространства, где происходит аккумуляция заряда при образовании соединения, а положительные — областям его ухода. Видно, что электронная плотность локализуется в области вокруг атомов кремния, при этом она имеет наибольшую ширину на связях  $d_2$  между атомами  $\text{Si}$  и  $\text{Ti}_{4d}$ . Это указывает на большой зарядовый перенос к кремнию именно от этих атомов титана, что согласуется с данными из табл. 2. Напротив,  $d_4$ -связи ( $\text{Si}-\text{Ti}_{6g}$ , ориентированные вдоль кристаллографических направлений  $\langle \bar{2}110 \rangle$  и  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ) демонстрируют лишь небольшие области ухода заряда вблизи атомов  $\text{Ti}_{6g}$ . Отметим, что области с высокими значениями функции локализации электронов, ELF (более 0.75), показанные на рис. 3б, соответствуют локализации обобществленных электронов атомов  $\text{Ti}$  и  $\text{Si}$ . Их смещение в сторону кремния отражает наличие ионного вклада в химическую связь. Значения за-

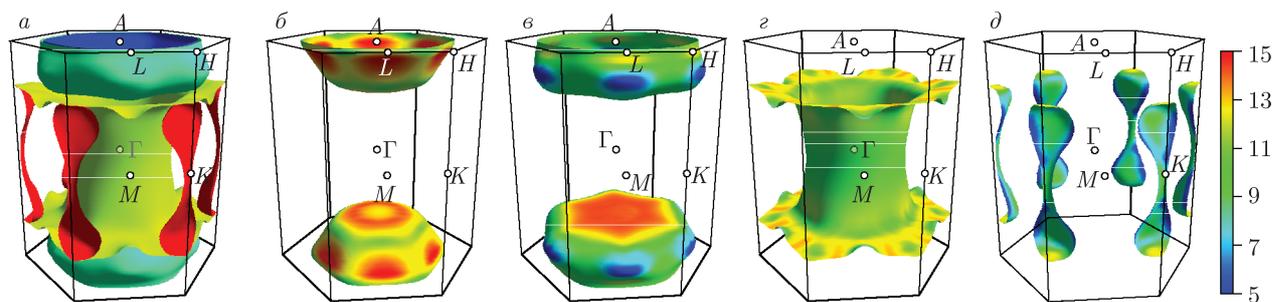


Рис. 4. Полная поверхность Ферми  $Ti_5Si_3$  (a) и ее четыре отдельных листа (б–д) с указанием значений скорости Ферми на термометре

Таблица 3. Упругие константы соединения  $Ti_5Si_3$

Модель	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{13}$ , ГПа	$C_{33}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	$P_1$ , ГПа	$P_2$ , ГПа
Настоящий расчет	283.9	109.2	57.4	265.8	91.8	21.9	-33.4
Эксперимент [29]	285	106	53	268	93	16.7	-39.6
Теория [25] US PBE	282.6	107.9	54.0	271.6	94.2	-	-

рядов, ушедших с атомов титана к кремнию, приведены в табл. 2, а сам факт такого переноса обусловлен большей электроотрицательностью кремния по сравнению с титаном: Si –  $1.90 \text{ эВ}^{1/2}$ , Ti –  $1.54 \text{ эВ}^{1/2}$  [27]. Области, где значения функции ELF ниже 0.05, также показанные на рис. 3б, локализованы вокруг атомов титана и соответствуют высоким значениям кинетической энергии валентных  $d$ -электронов. В целом расчеты показали, что химическая связь в силициде титана имеет сложный характер.

Представленная на рис. 4а поверхность Ферми образована четырьмя листами. Первые два листа, соответствующие 31 и 32 зонам, являются дырочными замкнутыми поверхностями, локализованными вокруг точки  $A$  неприводимой части зоны Бриллюэна (рис. 4б,в). Третий лист представляет собой многосвязную поверхность, при этом электроны локализованы вокруг точек  $M$  и  $K$ , тогда как области в центре зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ) и вокруг точек  $A$ ,  $L$  и  $H$  заполнены дырками (рис. 4г). Наконец, четвертый лист, образованный 34 зоной, является замкнутой электронной поверхностью типа гантели (рис. 4д). На рис. 4б–д видно, что скорость Ферми ( $v_F$ ) достигает наибольшего значения порядка  $15 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  на первом и втором листах поверхности Ферми, тогда как низкие значения  $v_F \sim 5 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  соответствуют некоторым областям на втором и четвертом листах. Скорость электронов, чей волновой

вектор соответствует третьему листу поверхности Ферми, практически везде равна среднему значению  $9\text{--}11 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  и достигает  $13 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$  лишь в отдельных областях вблизи границы зоны Бриллюэна.

### 3.2. Механические свойства

Известно, что в случае гексагонального кристалла имеются пять независимых упругих постоянных (модулей податливости) [28], результаты расчетов которых приведены в табл. 3. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными и теоретическими данными [25, 29], что позволяет также воспроизвести корректно ряд упругих характеристик  $Ti_5Si_3$  на их основе. Несмотря на то, что упругие постоянные рассчитываются для монокристалла, они позволяют оценить поликристаллические модули упругости. Объемный модуль упругости и модуль сдвига для поликристаллического образца, согласно теориям Фойгта, Ройсса и Хилла [30–32], могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
 B_V &= (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9, \\
 G_V &= (3.5C_{11} + C_{33} - 2.5C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44})/15, \\
 B_R &= 1/(2S_{11} + S_{33} + 2S_{12} + 4S_{13}), \\
 G_R &= 15/(14S_{11} + 4S_{33} - 10S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44}), \\
 B_H &= (B_V + B_R)/2, \\
 G_H &= (G_V + G_R)/2.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

**Таблица 4.** Изотропные (поликристаллические) модули упругости, коэффициент Пуассона и коэффициенты анизотропии для  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$

Модель	$B$ , ГПа	$G$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\nu$	$A^B$ , %	$A^G$ , %	$A^E$ , %	$A^U$
Теория [30]	144.6	93.2	230.1	0.23	0.70	0.95	0.91	0.11
Теория [31]	142.6	91.4	226.0	0.24				
Теория [32]	143.6	92.3	228.0	0.24				
Эксперимент [29]	140	96	234	0.22	–	–	–	–
Эксперимент [34]	–	–	146	–	–	–	–	–
Эксперимент [35]	–	–	268	–	–	–	–	–
Теория [25] US PBE	140.32	95.82	237.16	0.36	–	–	–	–

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона можно рассчитать по следующим формулам:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}. \quad (6)$$

где  $B$  и  $G$  берутся в соответствие с одним из трех приближений. Упругая анизотропия объемного модуля, модулей сдвига и Юнга, а также универсальный коэффициент анизотропии рассчитывались по формулам

$$\begin{aligned} A^B &= \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \cdot 100\%, \\ A^G &= \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \cdot 100\%, \\ A^E &= \frac{E_V - E_R}{E_V + E_R} \cdot 100\%, \\ A^U &= \frac{B_V}{B_R} + 5\frac{G_V}{G_R} - 6. \end{aligned} \quad (7)$$

Значения давления Коши могут быть оценены как

$$P_1 = C_{12} - C_{66}, \quad P_2 = C_{13} - C_{44}. \quad (8)$$

Из табл. 3 следует, что в целом рассчитанные характеристики хорошо согласуются с экспериментальными значениями и результатами ранних расчетов. Отметим, что отрицательное значение давления Коши ( $P_2$  в случае  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) указывает на направленность химических связей в соединении [33]. Поликристаллические модули упругости, рассчитанные по формулам (5), (6), приведены в табл. 4. Видно, что полученные значения находятся в хорошем согласии с данными из работы [29], в которой упругие константы измерялись методом резонанса прямоугольного параллелепипеда. Отметим, что значения модуля Юнга из работ [34, 35] существенно отличаются как от полученных в настоящей работе,

так и значений из [29]. В работе [34] модуль Юнга измерялся путем сжатия образца, тогда как в [35] он определялся методом наноиндентирования. В последнем случае авторы предположили, что переоценка модуля Юнга может быть обусловлена микрорпористостью образца. Авторы [29] объяснили наблюдаемое в некоторых экспериментальных работах занижение модуля Юнга поликристаллического  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  образованием межзеренных мягких фаз, например  $\text{Ti}$ . Кроме отмеченных выше работ имеются также другие экспериментальные статьи, в которых изучались упругие свойства  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . В целом имеет место достаточно большой разброс экспериментальных значений модуля Юнга — от 146 ГПа до 268 ГПа. Напомним, что в настоящей работе поликристаллические модули упругости оценивались по упругим константам, рассчитанным для монокристалла, поэтому значения, приведенные в табл. 4, относятся к идеальному поликристаллическому  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  без дополнительных фаз и включений.

Близкие к единице значения коэффициентов  $A^G$  и  $A^E$ , рассчитанных по формулам (7), отражают слабую анизотропию модулей сдвига и Юнга. В то же время анизотропия объемного модуля упругости более выражена, что, в свою очередь, отражается на зависимости линейной сжимаемости  $\beta$  от направления (рис. 5а). Отметим, что низкое значение коэффициента Пуассона (0.22) указывает на хрупкость данного соединения. Кроме того, отношение  $B/G$  равно 1.56, что меньше критического значения 1.75, и, согласно критерию Пью [36], также свидетельствует о хрупком характере разрушения силицида титана. В целом теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

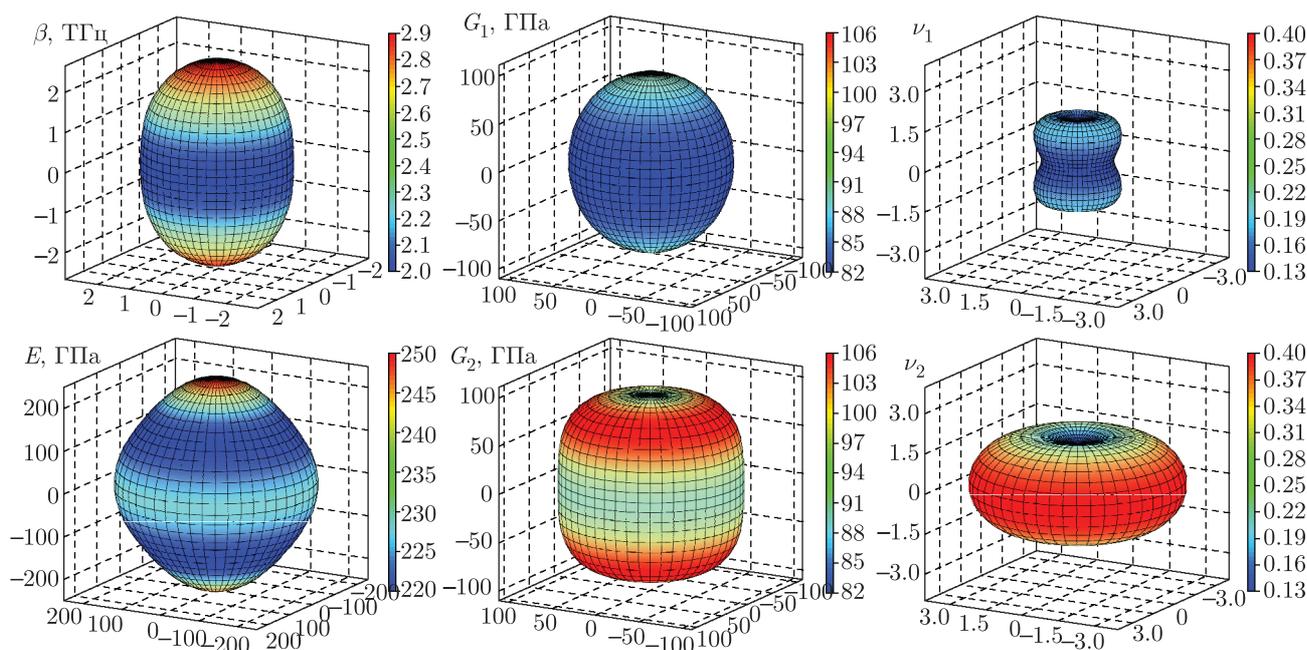


Рис. 5. Зависимость линейной сжимаемости ( $\beta$ ), модуля Юнга ( $E$ ), модуля сдвига ( $G$ ) и коэффициента Пуассона ( $\nu$ ) от направления деформации. Нижние индексы «1» и «2» в случае двух последних характеристик соответствуют наименьшему и наибольшему их значению при фиксированном направлении

Кроме упомянутых выше поликристаллических упругих характеристик нами были рассчитаны их значения в зависимости от направления в кристалле. Соответствующие формулы и детальное описание можно найти, например, в [28, 37]. Рассчитанные упругие модули как функции направления приведены на рис. 5. Соответствующие проекции на базальную и призматическую плоскости показаны на рис. 6. Напомним, что базальная плоскость является плоскостью изотропии, поэтому модули упругости не зависят от направления в этой плоскости. Видно, что наибольшее значение линейной сжимаемости  $\beta$  (2.87 ТГц) соответствует направлению [0001]. Этому же направлению соответствует максимальное значение модуля Юнга  $E$  (249.4 ГПа). При этом минимальное значение  $\beta$  (2.07 ТГц) соответствует деформации в базальной плоскости (0001), а  $E$  (219.7 ГПа) — в направлении около  $52^\circ$  к оси  $c$ , что согласуется с экспериментом [29]. Минимальное значение модуля сдвига  $G$  в плоскости (0001), равное 82.4 ГПа, соответствует одной из плоскостей скольжения, характерной для соединения  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  [29]. Наибольшее значение  $G$  (105.2 ГПа) получено для направления, ориентированного под углом около  $45^\circ$  к оси  $c$ . В отличие от других упругих параметров коэффициент Пуассона существенно зависит от на-

правления и изменяется в три раза: от минимального значения 0.13 до максимального 0.39, при этом оба значения достигаются для направления в плоскости (0001). Таким образом, расчеты показывают, что анизотропия упругих свойств силицида титана с гексагональной структурой выражена в меньшей степени, чем ожидалось, что является положительным фактором для его технологического применения.

### 3.3. Вибрационные, термодинамические и тепловые свойства

На рис. 7 приведены фоновый энергетический спектр и локальные фоновые плотности состояний. Видно, что структура  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  является динамически стабильной, поскольку на спектре отсутствуют мнимые вибрационные частоты. Поскольку атомы кремния легче атомов титана, частоты выше 8.4 ТГц обусловлены преимущественно ими, тогда как низкие частоты соответствуют колебаниям атомов  $\text{Ti}_{6g}$ , а частоты колебаний атомов  $\text{Ti}_{4d}$  являются промежуточными и находятся в диапазоне 5.5–10.7 ТГц.

На рис. 8 показаны рассчитанные термодинамические характеристики  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в сопоставлении с экспериментальными данными. Видно, что теплоем-

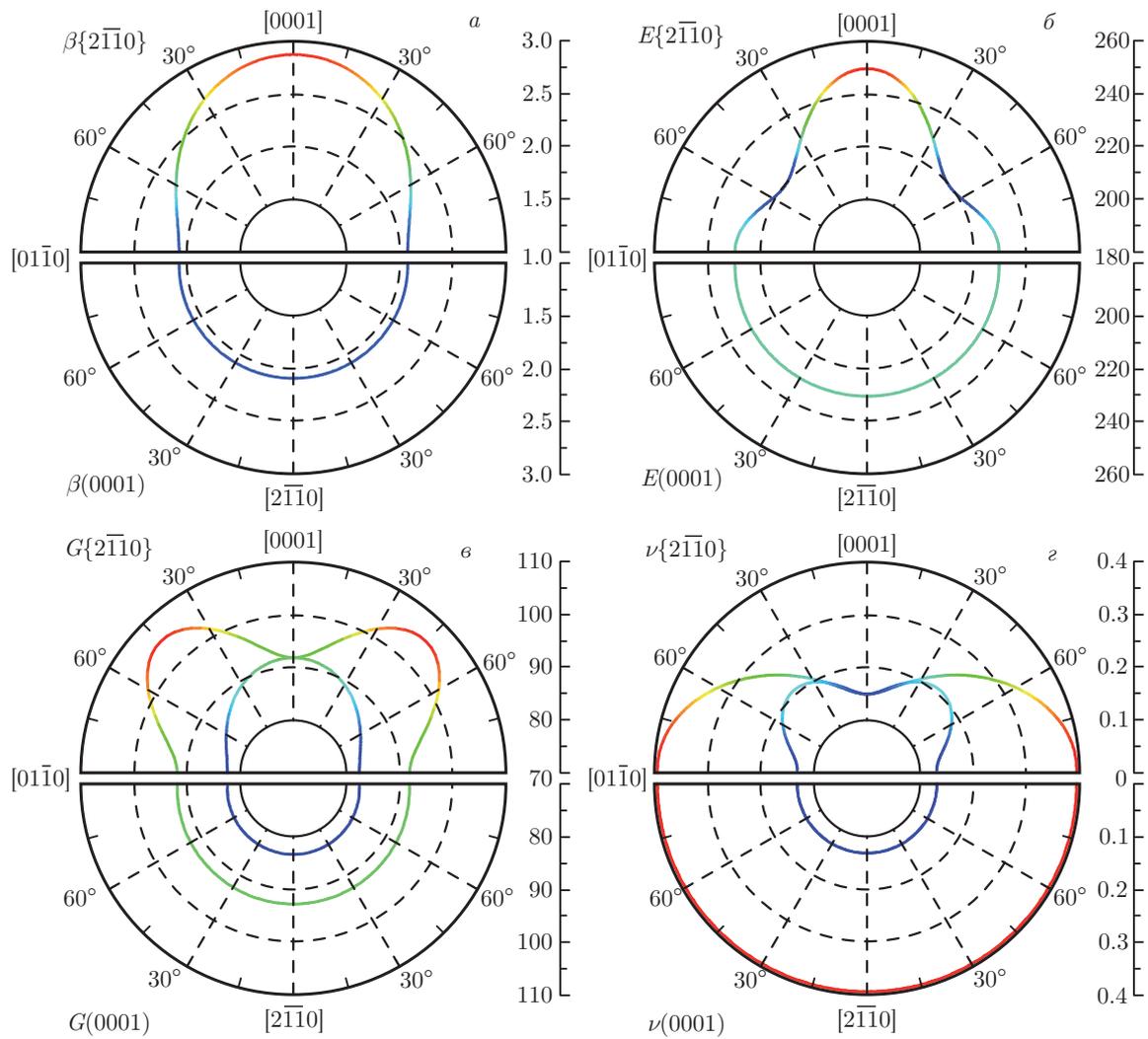


Рис. 6. Зависимость  $\beta$  (а),  $E$  (б),  $G$  (в),  $\nu$  (г)  $Ti_5Si_3$  от направления в плоскости  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  (верхний полукруг) и  $(0001)$  (нижний полукруг)

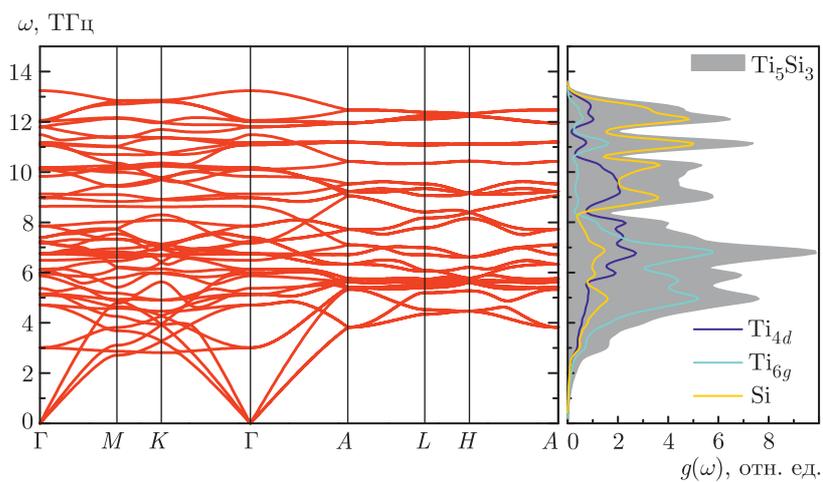


Рис. 7. Энергетический спектр (слева) и плотность фоновых состояний (справа)  $Ti_5Si_3$

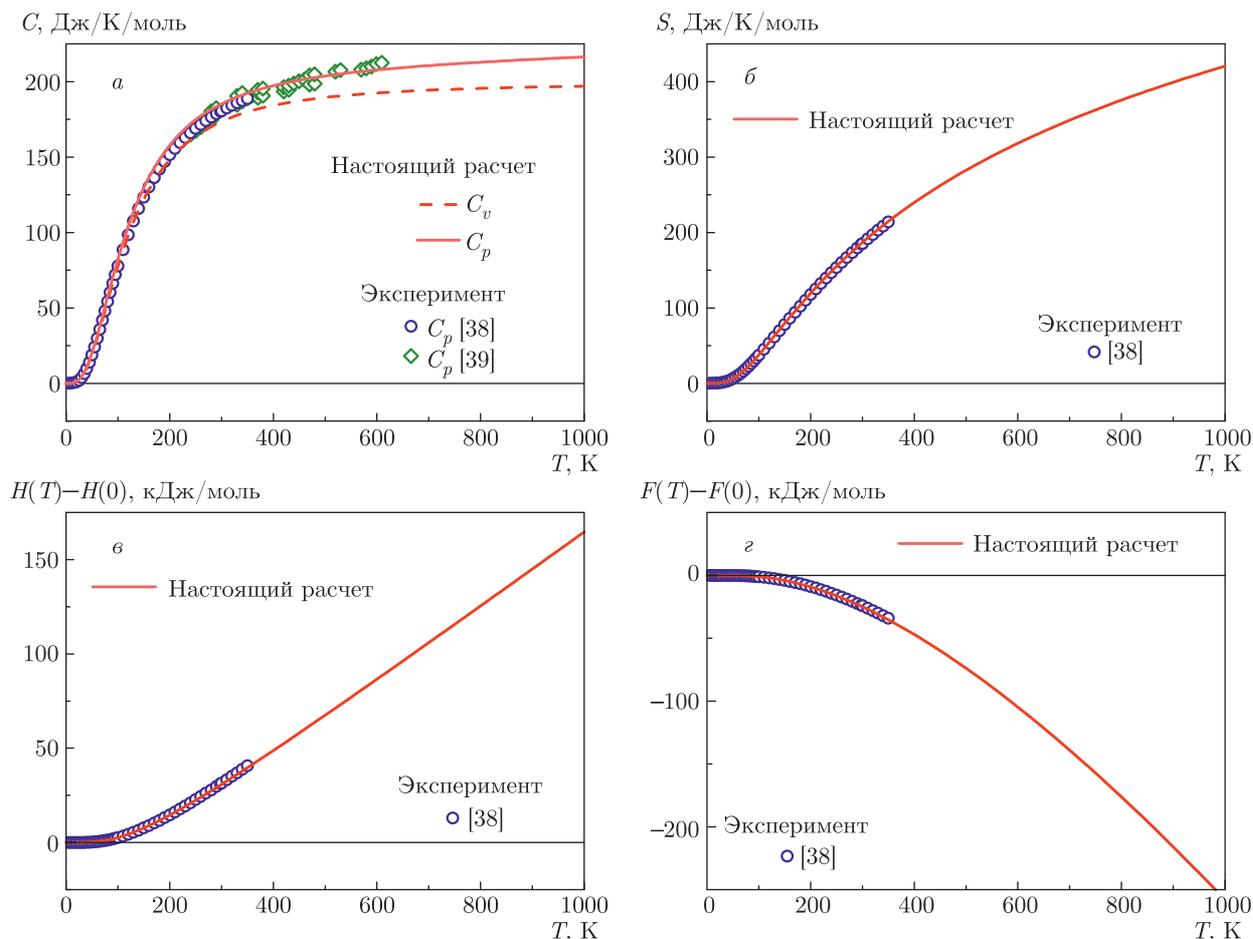


Рис. 8. Зависимость теплоемкости (а), энтропии (б), энтальпии (в) и свободной энергии (г)  $Ti_5Si_3$  от температуры

кость при постоянном давлении ( $C_P$ ) хорошо согласуется с экспериментом [38, 39], проведенным для разных интервалов температур, при этом низкотемпературное поведение теплоемкости при постоянном объеме ( $C_V$ ) имеет зависимость пропорциональную  $T^3$ . Напомним, что в рамках гармонической теории кристалла данные характеристики рассчитывались по следующим формулам:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = C_V + \alpha^2 BVT, \quad (9)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad F = -k_B T \ln(Z),$$

где  $E$  — энергия фононов, равная

$$E = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar\omega(\mathbf{q},s) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q},s)) - 1} \right], \quad (10)$$

$\alpha_V$  — объемный коэффициент теплового расширения,  $F$  — свободная энергия,  $S$  — энтропия, а  $Z$  —

статистическая сумма, которая оценивалась по формуле

$$Z = \prod_{\mathbf{q},s} \frac{\exp(-\hbar\omega(\mathbf{q},s)/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega(\mathbf{q},s)/k_B T)}. \quad (11)$$

Температурные зависимости энтальпии ( $H$ ), свободной энергии и вибрационного вклада в энтропию также находятся в хорошем согласии с экспериментом [38]. Известно, что существует противоречие между теоретическими и экспериментальными результатами, заключающееся в предсказании фазы силицида, которая должна находиться в термодинамическом равновесии с твердым раствором Si в матрице  $\alpha$ -Ti. Согласно фазовой диаграмме Ti-Si, основанной на экспериментальных данных, тетрагональная фаза  $Ti_3Si$  должна находиться в термодинамическом равновесии с твердым раствором ниже температуры эвтектидной реакции [40]. С другой стороны, теоретические расчеты показывают, что фаза  $Ti_3Si$  может распадаться на  $Ti_5Si_3$  [41] или  $Ti_2Si$  и

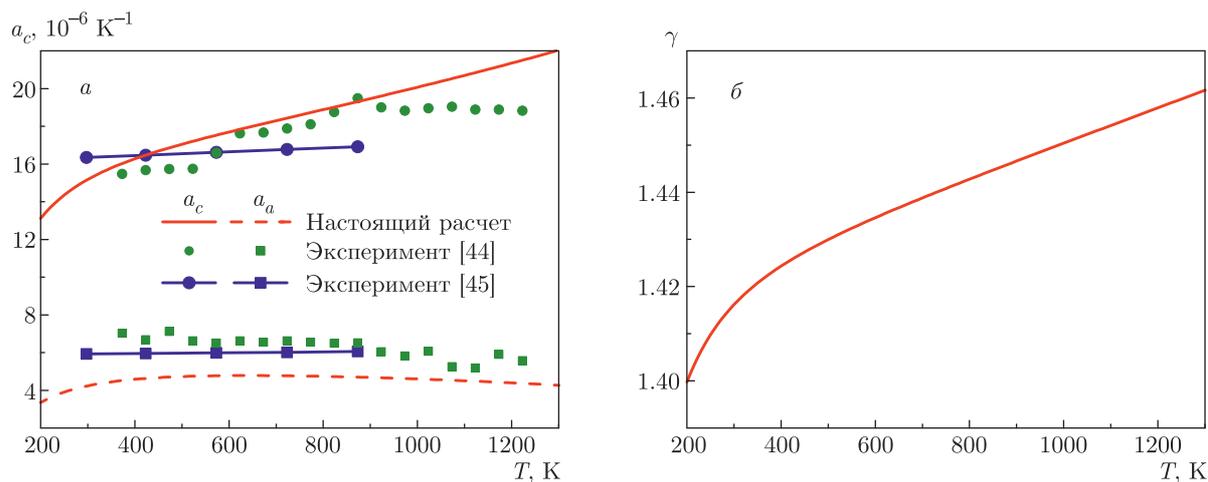


Рис. 9. Зависимость коэффициента линейного теплового расширения (а) и полного параметра Грюнайзена (б)  $Ti_5Si_3$  от температуры

$\alpha$ -Ti [42, 43]. Причиной этих расхождений может являться пренебрежение вкладом колебательных степеней свободы в термодинамические свойства фаз. Как видно на рис. 8г, вибрационная свободная энергия действительно достаточно быстро меняется с ростом температуры, особенно при  $T$  выше примерно 100 К. В этой связи, полученные термодинамические характеристики могут быть полезны в дальнейших исследованиях фазовой стабильности в силицидах титана.

В заключение, на рис. 9 приведены зависимости коэффициентов линейного теплового расширения ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ) и полного параметра Грюнайзена ( $\gamma$ ), которые рассчитывались по следующим формулам:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_{298}} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_P, \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q},s} \gamma_{\mathbf{q},s} C_V(\mathbf{q},s)}{\sum_{\mathbf{q},s} C_V(\mathbf{q},s)}, \quad (13)$$

где  $l_{298}$  — линейный размер (параметр  $a$  или  $c$ ) при  $T = 298$  К;  $C_V(\mathbf{q},s)$  — вклад в теплоемкость  $C_V$  нормальной моды  $\mathbf{q},s$ , а  $\gamma_{\mathbf{q},s}$  — параметр Грюнайзена для фоновой моды  $\mathbf{q},s$ , равный

$$\gamma_{\mathbf{q},s} = -\frac{\partial(\ln \omega(\mathbf{q},s))}{\partial(\ln V)}. \quad (14)$$

Из рис. 9а видно, что теоретические значения параметра  $\alpha_c$  согласуются с экспериментальными значениями [44] в интервале температур от 300 К до 900 К, но превышают их при  $T > 900$  К. Отметим,

что в [45] коэффициент  $\alpha_c$  в отличие от результатов, полученных в работе [44], практически не зависит от температуры. Коэффициент теплового расширения вдоль оси  $a$  существенно меньше, чем  $\alpha_c$ , при этом его функциональная зависимость от температуры согласуется с экспериментом: как и в работах [44, 45] он практически не зависит от температуры и слегка понижается при  $T > 900$  К, как и в эксперименте [44]. В то же время, теоретические значения  $\alpha_a$  примерно на  $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  меньше экспериментальных [44, 45]. Оценка анизотропии теплового расширения  $\alpha_c/\alpha_a$  достигает 3.55–4.36 в интервале температур 200–1000 К, что превышает экспериментальное значение 2.7 [44, 45]. Такое расхождение обусловлено преимущественно недооценкой коэффициента  $\alpha_a$ . Коэффициент линейного теплового расширения для поликристаллического образца при этих же температурах равен  $(6.61\text{--}9.76) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , тогда как экспериментальное значение, приведенное в работе [46], составляет  $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Полный параметр Грюнайзена (рис. 9б), который в среднем характеризует зависимость фоновых частот от объема, может быть также рассчитан по формуле

$$\gamma = \frac{\alpha_V B}{C_V \rho}, \quad (15)$$

где  $\alpha_V$ ,  $B$ ,  $C_V$  и  $\rho$  — соответственно коэффициент объемного теплового расширения, объемный модуль упругости, теплоемкость при постоянном объеме и плотность силицида, которые зависят от температуры. Отметим, что в случае гексагональной структуры  $\alpha_V \approx 2\alpha_a + \alpha_c$ . Поскольку все четыре

множителя в формуле (15) зависят от температуры ( $1/f \partial f / \partial T \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ , где  $f = \alpha_V, B, C_V$  или  $\rho$ ), то  $\gamma$  также меняется с температурой даже в высокотемпературной области. Теоретические значения параметра Грюнайзена равны 1.40–1.46 в интервале температур от 300 К до 1300 К, что согласуется с экспериментальным значением 1.44 [46]. В целом тепловые свойства идеального силицида титана  $Ti_5Si_3$  воспроизводятся удовлетворительно в настоящих расчетах, что позволит в дальнейшем использовать данную методику для оценки этих характеристик в случае легированного силицида.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн рассчитана атомная и электронная структуры, механические и термодинамические свойства силицида титана  $Ti_5Si_3$ . Анализ особенностей химических связей между атомами показал, что взаимодействие Ti–Si носит металл-ковалентный характер с существенным ионным вкладом. При этом атомы кремния выступают в роли анионов и получают заряд порядка 1.12 эл. Только связи Ti–Ti, ориентированные вдоль оси [0001], демонстрирует ярко выраженный металлический характер. Рассчитана поверхность Ферми силицида титана и оценены скорости электронов на ее листах. Показано, что скорости электронов на поверхности Ферми зависят от направления, а ее сложная структура указывает на анизотропию электронных транспортных свойств. Рассчитаны упругие константы и поликристаллические модули упругости. Проведен расчет упругих характеристик  $Ti_5Si_3$  в зависимости от направления в кристалле. Показано, что наибольшие значения модуля Юнга и линейной сжимаемости соответствуют деформации вдоль оси (0001), тогда как наименьшее значение модуля сдвига получено для деформации в базальной плоскости. Коэффициент Пуассона при деформации в базальной плоскости может принимать значение в диапазоне от 0.13 до 0.39, что указывает на его анизотропию, тогда как анизотропия упругих свойств  $Ti_5Si_3$  выражена в меньшей степени. Низкие значения коэффициента Пуассона и отношения  $B/G < 1.75$  указывают на хрупкое поведение материала при разрушении. Расчет фононного спектра подтвердил динамическую стабильность  $Ti_5Si_3$  и позволил рассчитать термодинамические характеристики, такие как теплоемкость, энтропия, энтальпия и свободная энергия и другие. Показано,

что свободная энергия существенно изменяется с температурой, что указывает на необходимость учета вибрационного вклада в энергию Гиббса при изучении стабильности силицидов титана. Теоретические коэффициенты линейного теплового расширения находятся в хорошем согласии с экспериментом, хотя значения  $\alpha_a$  в рассмотренном интервале температур недооцениваются. В целом получена значительная анизотропия коэффициента теплового расширения, что согласуется с экспериментом. Параметр Грюнайзена также находится в согласии с экспериментальным значением и имеет несущественную зависимость от температуры.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00078). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Gambino and E. G. Colgan, *Mater. Chem. Phys.* **52**, 99 (1998).
2. L. J. Chen, *Silicide Technology for Integrated Circuits*, IEE, London (2009).
3. L. N. Lie, W. A. Tiller, and K. C. Saraswat, *J. Appl. Phys.* **56**, 2127 (1984).
4. H. Jeon, C. A. Sukow, J. W. Honeycutt et al., *J. Appl. Phys.* **71**, 4270 (1992).
5. F. La Via, F. Mammoliti, G. Corallo et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1864 (2001).
6. T. Takasugi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **213**, 403 (1991).
7. H. J. Grabke and G. H. Meier, *Oxid. Met.* **44**, 147 (1995).
8. M. K. Meyer and M. Akinc, *J. Amer. Ceram. Soc.* **79**, 938 (1996).
9. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
10. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **154**, 1136 (2018).
11. А. В. Бакулин, Л. С. Чумакова, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **160**, 206 (2021).
12. X. Y. Li, S. Taniguchi, Y. Matsunaga et al., *Intermetallics* **11**, 143 (2003).

13. H. R. Jiang, Z. L. Wang, W. S. Ma et al., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18**, 512 (2008).
14. J. Huang, F. Zhao, X. Cui et al., *Appl. Surf. Sci.* **582**, 152444 (2022).
15. Z. Tang, A. J. Thom, and M. Akinc, *Intermetallics* **14**, 537 (2006).
16. L. Zhang and J. Wu, *Acta Mater.* **46**, 3535 (1998).
17. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
18. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
19. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
20. T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
21. R. Dronskowski and P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
22. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougreeff et al., *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
23. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH (1985).
24. J. J. Williams, Y. Y. Ye, M. J. Kramer et al., *Intermetallics* **8**, 937 (2000).
25. P. F. Zhang, Y. X. Li, and P. K. Bai, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **284**, 012013 (2017).
26. J. Yamashita and S. Asano, *Prog. Theor. Phys.* **48**, 2119 (1972).
27. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2015), p. 9-97.
28. F. J. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1985).
29. K. Kishida, M. Fujiwara, H. Adachi et al., *Acta Mater.* **58**, 846 (2010).
30. W. Voigt, *Physical Properties of Crystals*, 2nd ed., Teubner, Leipzig (1928), p. 716.
31. A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
32. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65**, 349 (1952).
33. D. G. Pettivor, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345 (1992).
34. L. Zhang and J. Wu, *Scr. Mater.* **38**, 307 (1998).
35. K. Kasraee, M. Yousefpour, and S. A. Tayebifard, *J. Alloys Compd.* **779**, 942 (2019).
36. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
37. T. C. T. Ting, *J. Elast.* **81**, 271 (2005).
38. D. G. Archer, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 571 (1996).
39. S. Agarwal, E. J. Cotts, S. Zarembo et al., *J. Alloys Compd.* **314**, 99 (2001).
40. H. Seifert, H. Lukas, and G. Petzow, *Z. Metallkd.* **87**, 2 (1996).
41. D. O. Poletaev, A. G. Lipnitskii, A. I. Kartamyshev et al., *Comput. Mater. Sci.* **95**, 456 (2014).
42. C. Colinet and J. C. Tedenac, *Intermetallics* **18**, 1444 (2010).
43. C. Colinet and J. C. Tedenac, *Calphad* **37**, 94 (2012).
44. T. Nakashima and Y. Umakoshi, *Philos. Mag. Lett.* **66**, 317 (1992).
45. G. Rodrigues, C. A. Nunes, P. A. Suzuki et al., *Intermetallics* **14**, 236 (2006).
46. G. Frommeyer and R. Rosenkranz, in *Metallic Materials with High Structural Efficiency*, ed. by O. N. Senkov, D. B. Miracle, S. A. Firstov, Kluwer Academic Publishers, New York (2004), p. 287.