

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА АДсорбЦИЮ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ $Ti_5Si_3(0001)$

А. В. Бакулин ^{a,*}, Л. С. Чумакова ^a, С. Е. Кулькова ^{a,b}

^a Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Томск, Россия

^b Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.,
после переработки 31 января 2023 г.
Принята к публикации 31 января 2023 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности изучено влияние примесей простых и переходных металлов, а также примесей внедрения (В, С, N) на адсорбцию кислорода на поверхности силицида титана Ti_5Si_3 . Показано, что наибольшее изменение энергии адсорбции наблюдается для примесей второй половины $3d$ – $5d$ -периодов, замещающих титан. Простые металлы и примеси внедрения также ведут к понижению взаимодействия кислорода с поверхностью. Проведенный анализ локальных плотностей электронных состояний, распределения разности зарядовой плотности, зарядового переноса и заселенности связей кислорода с ближайшими атомами позволил вскрыть особенности влияния примесей на химическую связь кислорода с поверхностью силицида титана. Обсуждаются факторы, ответственные за увеличение/уменьшение энергии адсорбции кислорода на легированной поверхности. Выявлена корреляция между изменением энергией адсорбцией и электроотрицательностью примесей.

DOI: 10.31857/S0044451023060056
EDN: DEGXME

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что силициды переходных металлов интенсивно изучаются с начала 50-х годов прошлого столетия, но интерес к ним остается неизменным из-за их важных технологических приложений в микроэлектронике [1–3]. Металлические силициды широко используются в качестве локальных контактов в устройствах на основе металл-оксид-полупроводниковых элементов из-за их низкого удельного сопротивления, высокой термической стабильности, а также совместимости со стандартной кремниевой технологией [3]. Кроме приложений в микро- и оптоэлектронике [4] металлические силициды рассматриваются как перспективные материалы для аэрокосмической техники из-за низкой плотности, высокой температуры плавления ($> 2000^\circ\text{C}$), высокого сопротивления ползуче-

сти и стойкости к окислению при повышенных температурах. Стремление повысить рабочую температуру известных конструкционных материалов и, в первую очередь, интерметаллидов, которые имеют также высокие температуры плавления и обладают хорошими механическими свойствами, привело к их обширным исследованиям и позволило сформулировать основные требования к материалам для высокотемпературных приложений [5–8]. Среди них низкая плотность, высокая прочность и хорошая стойкость к окислению при высоких температурах, а также возможности для легирования или композирования. В настоящее время, несмотря на интенсивные исследования, не существует строгого теоретического объяснения влияния легирующих добавок и их комбинаций на функциональные свойства даже наиболее изученных интерметаллидов, среди которых алюминиды титана. При легировании сплава γ - $TiAl$ ниобием и кремнием на внутреннем интерфейсе наблюдается формирование пленки силицида титана состава Ti_5Si_3 , с которой связывается положительный эффект на стойкость к окислению данного сплава [9]. Такой же эффект наблюдается и в слу-

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

чае холодного напыления Al-40Si (мас.%) на поверхность сплава [10], при этом отмечается формирование диффузионного покрытия $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Si})_3$. Как считают авторы [10], образовавшийся стабильный диффузионный барьер из фазы Ti_5Si_3 может тормозить интердиффузию между покрытием и подложкой и способствовать формированию пленки Al_2O_3 . Именно с формированием плотного и защитного слоя Al_2O_3 связывается высокая стойкость к окислению алюминия и сплавов Ti–Al с низким содержанием титана [11].

Необходимо отметить, что сам силицид титана со стехиометрией Ti_5Si_3 считается также перспективным кандидатом для высокотемпературных приложений. Он имеет высокую температуру плавления (2130°C) и удельную прочность, а также обладает хорошим сопротивлением ползучести, а плотность данного материала составляет 4.32 г/см^3 [12]. Однако серьезными недостатками этого соединения являются, прежде всего, его хрупкость, недостаточная стойкость к высокотемпературному окислению, а также сложность его синтеза при температурах выше 1600°C . Физико-химические и механические свойства силицида титана интенсивно изучались в литературе [13–15], при этом теоретическими методами в основном исследовалась бинарная система. В частности, в работе [13] зонная структура и плотности электронных состояний (ПЭС) Ti_5Si_3 были рассчитаны полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля (Hückel), что позволило авторам выявить механизм химической связи в объемном соединении и объяснить его хорошую электропроводность. В дальнейшем расчеты электронной структуры Ti_5Si_3 проводились полно-потенциальным линейным методом MT-орбиталей (FLMTO) в работе [14]. На основе распределения зарядовой плотности был сделан вывод, что природа Ti–Si-взаимодействия является более сложной, чем описанная ранее на основе простой двухатомной ковалентной связи. Рассчитанные значения модуля упругости и энтальпии образования были лишь незначительно ниже, чем экспериментальные. Детальные расчеты электронной структуры и упругих свойств пяти фаз силицида титана были проведены методом проекционных присоединенных волн (PAW) в работе [15]. Были рассчитаны константы упругости C_{ij} и разные упругие модули, а также характеристики на их основе. Энтальпия образования различных фаз силицида титана рассчитывалась также в нескольких работах [16–19] с использованием методов *ab initio* в рамках теории функционала плотности. В то же время влияние примесей на фундаментальные свой-

ства Ti_5Si_3 изучалось в меньшей степени (см. работы [20–25] и ссылки в них). Влияние примесей замещения на упругие свойства изучалось методом псевдопотенциала в работах [20, 21]. Следует отметить, что в отличие от силицидов титана других составов, возможности легирования Ti_5Si_3 , имеющего гексагональную структуру, выражены в большей степени. Известно, что решетка данного соединения может вместить до 11 ат.% таких атомов, как B, C, N. В работах [22, 23] было экспериментально показано, что внедрение атомов C, N, O приводит к уменьшению параметров решетки соединения Ti_5Si_3 , а также к понижению анизотропии его свойств, например, коэффициента теплового расширения. Кроме того, эксперимент показал, что добавление B [22] и Si [23], напротив, ведет к увеличению параметров решетки. Согласно расчетам [22], проведенным линейным методом MT-орбиталей в приближении атомной сферы (LMTO–ASA), только внедрение кислорода ведет к незначительному уменьшению параметров решетки, хотя все рассмотренные примеси усиливают межатомные связи в Ti_5Si_3 . Экспериментальное изучение Ti_5Si_3 с добавками бора, углерода, азота и кислорода проводилось также в работе [24]. Методом рентгеновской дифракции было показано, что примесные атомы располагаются в междоузлиях, при этом связь между ними и атомами титана приводит к уменьшению объема междоузлий, в результате чего наблюдаются значительные изменения длин связей. Наиболее заметно увеличивается длина связи между атомами титана $6g$ -симметрии и кремнием, тогда как длина связи между атомами титана, напротив, уменьшается. Влияние азота на скорость окисления Ti_5Si_3 детально изучалось в работе [25]. Было показано, что медленное окисление по параболическому закону, которое происходит в атмосфере кислорода, сменяется быстрым окислением по линейному закону в атмосфере азота. Растрескивание и осыпание оксидной шкалы происходит даже при кратковременной выдержке, если в окислительной среде содержится более 75% N_2 , а скорость реакции повышается с увеличением концентрации азота. Авторы [25] объяснили негативное влияние азота образованием на границе раздела оксид/подложка фазы TiN, которая в дальнейшем окисляется до TiO_2 , препятствуя образованию сплошного защитного слоя SiO_2 .

В наших ранних работах было проведено изучение электронной и фононной структуры Ti_5Si_3 , механических, термодинамических и тепловых свойств [26], а также поверхностной структуры [27]. Было показано, что наиболее стабильной является поверх-

ность $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)_{\text{TiSi}}$ со смешанным окончанием. Был определен механизм взаимодействия кислорода с данной поверхностью. В работе [28] рассматривалась также диффузия кислорода в объемном соединении. Следует отметить, что внедрение кислорода в междоузлие уменьшает объем ячейки примерно на $2.21 \text{ \AA}^3$. В пересчете на относительные единицы и в терминах работ [22] получаем, что добавление 0.5 кислорода понижает объем ячейки Ti_5Si_3 примерно на 0.9%, что удовлетворительно согласуется с результатом около 1% при концентрации кислорода 0.4 [22]. Влияние примесей на адсорбционные свойства Ti_5Si_3 ранее не исследовалось. Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния примесей переходных и простых металлов, а также В, С и N на адсорбцию кислорода на стабильной поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ со смешанным окончанием.

2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Расчеты атомной и электронной структуры поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ выполнены методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [29, 30]. Для обменно-корреляционного функционала использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA-PBE) [31]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора составила 550 эВ. Известно, что в Ti_5Si_3 атомы титана занимают позиции Вайкоффа (Wyckoff) двух типов симметрии: $4d$ ($1/3, 2/3, 0$) и $6g$ ($0.250, 0, 1/4$), тогда как атомы кремния находятся в позициях $6g$ ($0.608, 0, 1/4$). Теоретические параметры решетки $a = 7.466 \text{ \AA}$ и $c = 5.108 \text{ \AA}$ отличаются от экспериментальных [32] менее, чем на 0.8%.

Для расчета атомной и электронной структуры поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ использовался подход многослойных пленок, разделенных вакуумным промежутком не менее $15 \text{ \AA}$. Поверхность $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ со смешанным TiSi -окончанием моделировалась 10-слойной несимметричной пленкой, при этом атомные позиции трех слоев с одной стороны пленки были фиксированы при объемных значениях. В поверхностном слое находилось равное число атомов титана и кремния, тогда как подповерхностный слой состоял только из атомов титана (рис. 1а). Релаксация атомных позиций остальных слоев проводилась методом сопряженных градиентов до тех пор, пока силы на атомах не уменьшались при-

мерно до $0.01 \text{ эВ/\AA}$. В расчетах использовалась Г-центрированная сетка из k -точек $7 \times 7 \times 1$.

Энергия адсорбции кислорода на легированной поверхности рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_{ads} = - \left[E_{\text{O}/\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{X}} - E_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{X}} - \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} \right], \quad (1)$$

где $E_{\text{O}/\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{X}}$ и $E_{\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{X}}$ – полные энергии легированной поверхности с кислородом и без него, а E_{O_2} – полная энергия молекулы кислорода, X – легирующий элемент в поверхностном слое. Коэффициент $1/2$ соответствует адсорбции одного атома кислорода на одной поверхности пленки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [27] было установлено, что энергетически предпочтительной для адсорбции кислорода на чистой поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)_{\text{TiSi}}$ является F1-позиция, энергия адсорбции в которой достигает 6.13 эВ. В данной позиции адатом кислорода трехкратно координирован атомами титана и располагается над естественным каналом для диффузии в кристаллической структуре силицида (рис. 1б). Во второй по предпочтительности F2-позиции, в которой вблизи кислорода находится также атом кремния, энергия адсорбции на 0.83 эВ меньше, чем в F1. Расчеты вероятности нахождения кислорода в данных позициях показали, что не менее 98% всех адатомов кислорода будут занимать именно F1-позицию. В целом в [27] был сделан вывод, что механизм химической связи кислорода с $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)_{\text{TiSi}}$ носит преимущественно ионный характер, а уменьшение переноса заряда к адатому коррелирует с уменьшением энергии адсорбции в изученных позициях [27]. Например, в F1-позиции кислород получает 0.76 эл., тогда как в F2 – лишь 0.48 эл. Необходимо отметить, что примеси, согласно расчетам энергий образования дефекта, могут замещать атомы титана как с $4d$ -, так и с $6g$ -симметрией, однако замещение кремния требует значительно большей энергии. Поскольку атомы Ti_{4d} находятся на расстоянии примерно $5 \text{ \AA}$ от адатома кислорода, то эффект от их замещения, во-первых, очень слабо выражен, а, во-вторых, обусловлен не изменением химической связи кислорода с поверхностью, а изменением поверхностной энергии. Аналогичный эффект был найден при адсорбции кислорода в H_{Al} -позиции на поверхности $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$ в нашей работе [33]. Поэтому в настоящей работе примесным атомом замещался один из трех ближайших к кисло-

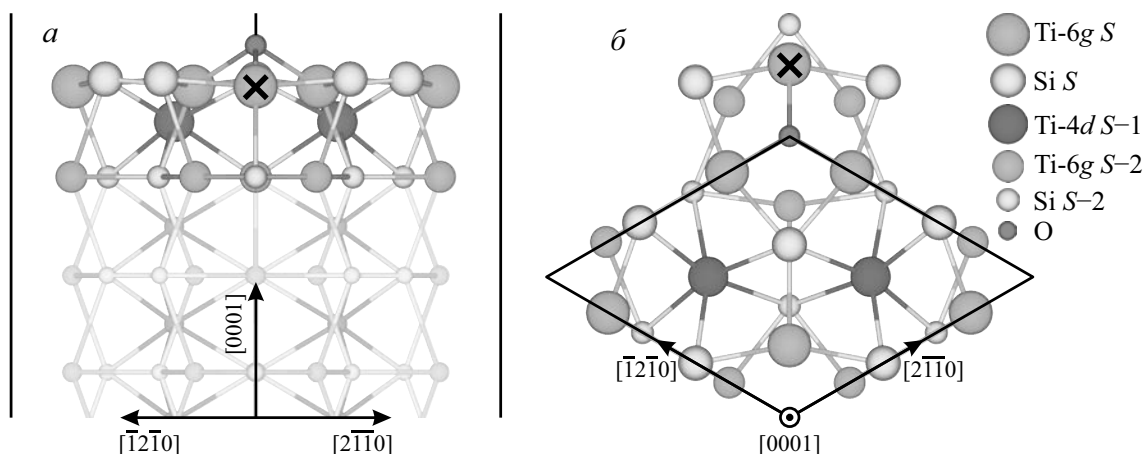


Рис. 1. Атомная структура поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ с кислородом, адсорбированным в наиболее предпочтительной позиции: вид сбоку (а); вид сверху (б). Позиция примесного атома на Ti -подрешетке $6g$ -симметрии показана крестиком

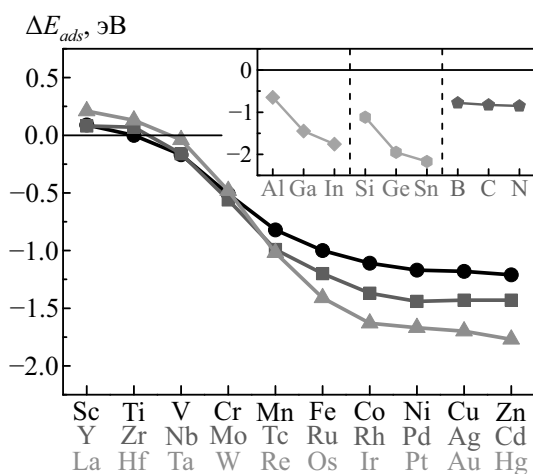


Рис. 2. Изменение энергии адсорбции кислорода (ΔE_{ads}) на поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)_{\text{TiSi}}$ в зависимости от примеси на Ti_{6g} -подрешетке

роду поверхностных атомов титана с $6g$ -симметрией (рис. 1).

Изменение энергии адсорбции вследствие легирования показано на рис. 2. Видно, что практически все примеси понижают E_{ads} ; исключение составляют только элементы начала d -периодов. В целом тенденции в изменении энергии адсорбции для металлов трех d -периодов подобны, а наиболее выраженный эффект оказывают примеси второй половины периодов. Для объяснения данного эффекта обсудим особенности атомной и электронной структуры легированной поверхности с кислородом и без него.

В случае примесей Y и La повышение энергии адсорбции обусловлено увеличением ионной состав-

ляющей в механизме химической связи кислорода с поверхностью. Из таблицы следует, что перенос заряда от поверхности к атому кислорода увеличивается примерно на 0.1 эл. (в таблице в качестве примера приведены данные только для La). Поскольку La имеет на один валентный электрон меньше, чем титан, то его валентная зона незначительно сдвинута в сторону положительных энергий, что приводит к сдвигу состояний, индуцированных O-La-взаимодействием, в этом же направлении (рис. 3а). Интересно отметить, что заселенность связи O-La незначительно изменяется по сравнению с O-Ti на чистой поверхности. Последнее может быть объяснено большей вовлеченностью s -состояний La во взаимодействие с кислородом. Карта распределения разности плотности заряда ($\Delta\rho$) демонстрирует большую область ухода заряда от La по сравнению с Ti (рис. 4а,б). В то же время с противоположной стороны примесного атома располагается область аккумуляции заряда, что означает поляризацию лантана вследствие взаимодействия с кислородом.

В случае примесей изоэлектронных титану (IVB группы) перенос заряда к кислороду остается практически таким же, как и на нелегированной поверхности (см. Zr в таблице). При этом примесный атом Zr отдает несколько больший заряд, чем ближайшие атомы титана, уход заряда от которых слегка уменьшается по сравнению с чистой поверхностью. На рис. 3б можно видеть, что локальные плотности электронных состояний Zr слабо отличаются от ПЭС Ti: характерные пики располагаются при одинаковых энергиях, а различия заключаются в их высоте. Аналогичная ситуация характерна и для Hf. Распределение разности плотности заряда вблизи Zr

Таблица 1. Зарядовые состояния адатома кислорода и ближайших к нему поверхностных атомов титана и примеси Me, а соответствующие длины связей O–Me и электроотрицательности примесей

Примесь	–	La	Zr	Nb	Mo	Re	Cu
$q(\text{O})$, эл.	–0.76	–0.83	–0.75	–0.67	–0.60	–0.51	–0.64
$q(\text{Me})$, эл.	+0.98	+1.40	+1.11	+0.70	+0.33	–0.09	+0.21
$q(\text{Ti})$, эл.		+0.94	+0.96	+0.96	+0.94	+0.91	+0.96
$\chi(\text{X})$, эВ ^{–1/2} [34]	1.54	1.10	1.33	1.60	2.16	1.90	1.90
$d(\text{O–Me})$, Å	1.96	2.21	2.11	2.07	2.05	2.05	2.21
$d(\text{O–Ti})$, Å		1.91	1.96	1.95	1.94	1.96	1.90
$\theta(\text{O–Me})$, эл.	0.48	0.50	0.49	0.54	0.56	0.62	0.27
$\theta(\text{O–Ti})$, эл.		0.46	0.47	0.46	0.47	0.44	0.52
$R_{\text{cov}}(\text{Me})$, Å [35]	1.60	2.07	1.75	1.64	1.54	1.51	1.32

подобно распределению $\Delta\rho$ на нелегированной поверхности с той лишь разницей, что область аккумуляции рядом с Zr отсутствует (рис. 4б).

Заметим, что электроотрицательность и ковалентный радиус Nb незначительно превышают эти характеристики для Ti, поэтому перенос заряда к кислороду уменьшается лишь на 0.09 эл. по сравнению с нелегированной поверхностью (таблица), что может являться индикатором уменьшения ионного вклада в химическую связь кислорода с поверхностью. Большая на 0.06 эл. заселенность связи O–Nb, по сравнению с O–Ti, обусловлена увеличением числа валентных электронов Nb и указывает на повышение ковалентного вклада. Смещение состояний, обусловленных гибридизацией O–Nb, на соответствующих локальных ПЭС (рис. 3б) также подтверждает некоторое усиление ковалентности связи. Описанные выше тенденции усиливаются при легировании молибденом: перенос заряда уменьшается на 0.16 эл., а заселенность перекрывания орбиталей O–Mo оказывается больше, чем O–Ti на 0.08 эл. (таблица). В этом случае локальные ПЭС гибридизованных состояний O–Mo сильнее сдвигаются в сторону отрицательных энергий (рис. 3г). Таким образом, легирование Nb и Mo приводит к уменьшению ионности связи кислорода с подложкой, но увеличивает ее ковалентность. В результате наблюдается уменьшение энергии адсорбции соответственно на 0.16 и 0.56 эВ. Электроотрицательность молибдена существенно больше, чем титана, поэтому область аккумуляции заряда вокруг примесного атома становится больше по сравнению с нелегированной поверхностью (рис. 4г).

Согласно проведенным расчетам, в случае простых металлов изоэлектронных алюминию их энер-

гии образования на разных подрешетках не демонстрируют определенной закономерности: Al предпочитает замещать Ti_{4d}, In – Ti_{6g}, а Ga – Si. В то же время изоэлектронные кремнию элементы находятся на его подрешетке – минимальная разница в энергиях образования дефекта на Si- и двух Ti-подрешетках составляет около 0.7 эВ. Тем не менее, если эти примеси замещают поверхностный атом Ti_{6g}, то они уменьшают энергию адсорбции кислорода в ближайшей F1-позиции на 0.65–2.17 эВ (см. вставку на рис. 2). Данный эффект обусловлен как большим значением электроотрицательности этих элементов по сравнению с титаном, так и уменьшением ковалентности связи O–Me из-за изменения характера гибридизации (с O *p* – Me *d* на O *p* – Me *s, p*). Более выраженное влияние элементов IVA группы связано именно с их более высокой электроотрицательностью по сравнению с элементами IIIA группы.

На рис. 2 можно видеть, что примеси внедрения, такие как B, C и N, понижают энергию адсорбции практически в одинаковой степени (на 0.78–0.85 эВ). Отметим, что примесный атом размещался в естественном канале для их диффузии непосредственно под атомом кислорода на уровне подповерхностного слоя. В этом случае равновесное расстояние между атомами примеси и кислорода составляло 2.5–2.6 Å. Другими словами, химическая связь между ними не образуется, а взаимодействие сводится к кулоновскому отталкиванию вследствие одноименности их заряда, поскольку оба неметалла имеют высокие значения электроотрицательности и выступают в качестве акцепторов. На рис. 5 можно видеть, что между атомами примеси внедрения и кислородом в результате адсорбции последнего образуется область ухода заряда. Такая картина перераспреде-

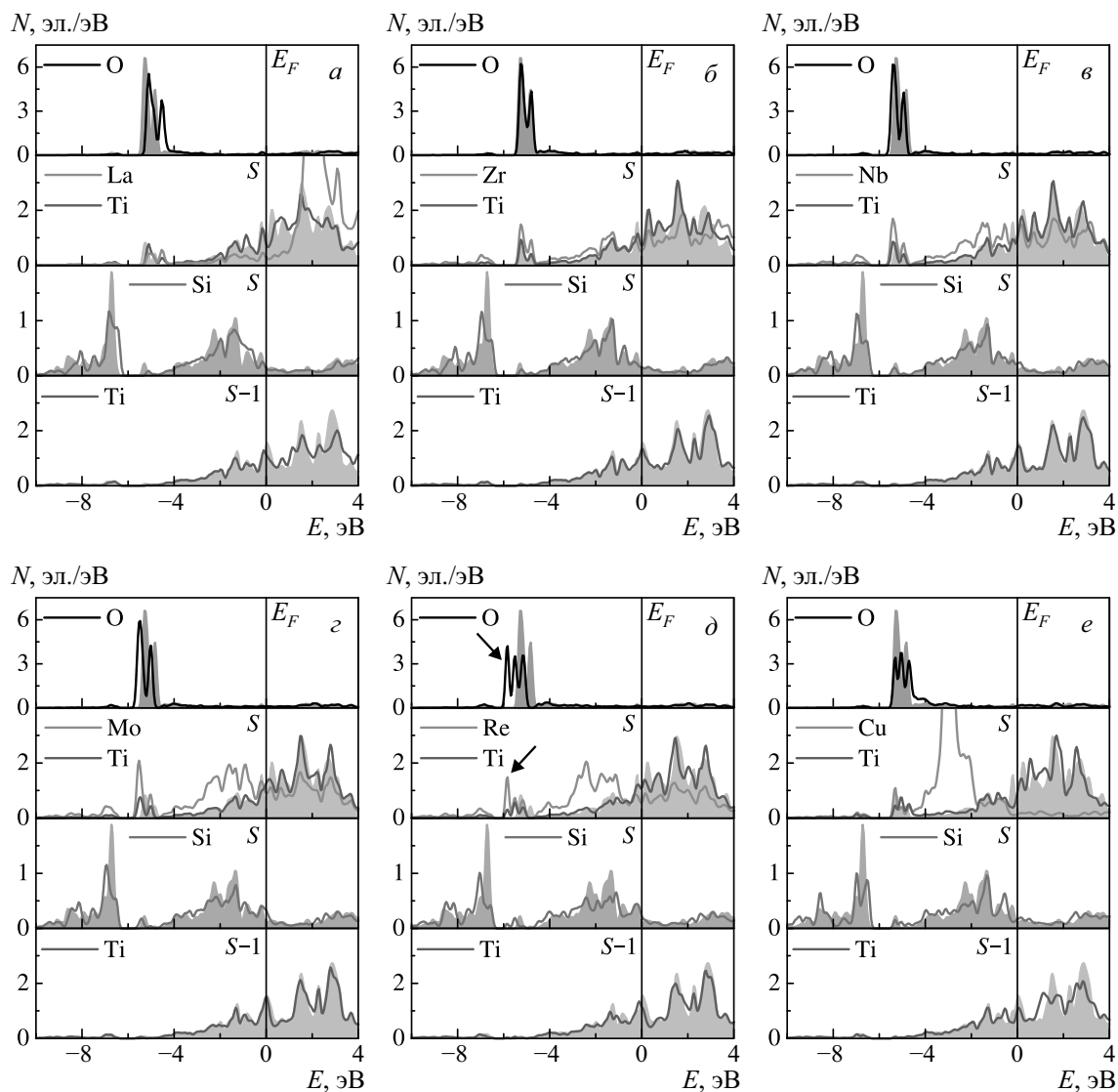


Рис. 3. Локальные ПЭС поверхностных и подповерхностных атомов при адсорбции кислорода на поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ с примесями La (а), Zr (б), Nb (в), Mo (г), Re (д) и Cu (е). Символы S и S-1 обозначают поверхностные и подповерхностные атомные слои. Заливкой показаны ПЭС атомов на нелегированной поверхности

ния зарядовой плотности свидетельствует об электростатическом отталкивании между атомами примеси и кислорода. В пользу нехимического взаимодействия говорит также практически полное отсутствие гибридных состояний O–X на парциальных ПЭС (рис. 6). Отметим, что с заполнением p -оболочки примеси (X) ее s -состояния сильно смещаются в сторону отрицательных энергий. В случае В пик s -состояний расщепляется на два, что обусловлено взаимодействием с ближайшими атомами. Главные пики s -состояний C и N расположены в области -10.6 и -15.0 эВ и не показаны на рис. 6б,в. Они имеют атомоподобную структуру (резкий уз-

кий пик) и практически не вовлекаются во взаимодействие с ближайшими атомами титана.

В заключение обсудим некоторые корреляции между изменением энергии адсорбции кислорода и рядом характеристик примесных атомов. Поскольку доминирующим механизмом химической связи является ионный, то логично предположить, что уменьшение энергии связи должно коррелировать с увеличением электроотрицательности примесного атома. На рис. 7а видно, что распределение металлов по ΔE_{abs} и χ носит неслучайный характер, а коэффициент корреляции r достигает -0.84 . Наибольшее отклонение от прямой, построенной ме-

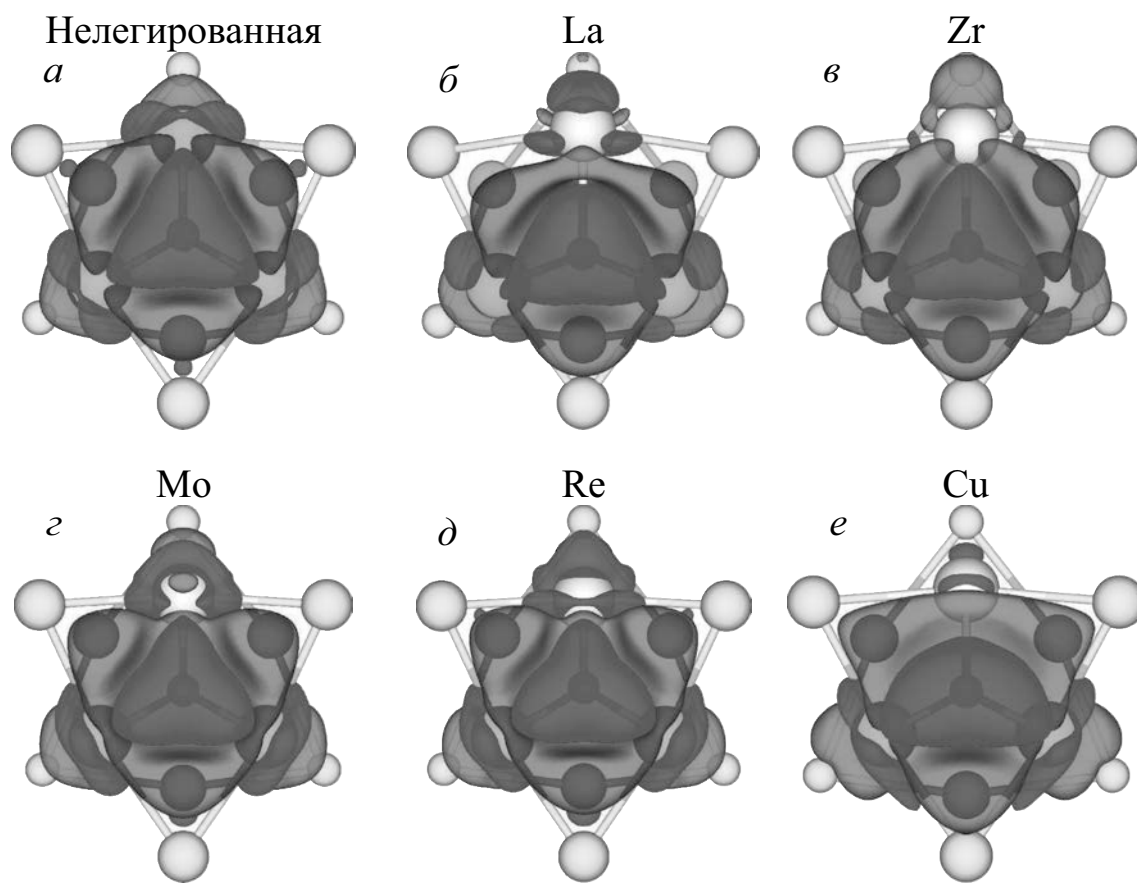


Рис. 4. Распределение разности плотности заряда ($\Delta\rho = \rho(\text{O}) + \rho(\text{Ti}_5\text{Si}_3) - \rho(\text{O}/\text{Ti}_5\text{Si}_3)$) для чистой поверхности (а) и с примесями (б–е). Области аккумуляции и ухода заряда показаны синим и красным цветом. Поверхности постоянной плотности соответствуют заряду $0.015 \text{ эл./\AA}^3$. Обозначения атомов как на рис. 1

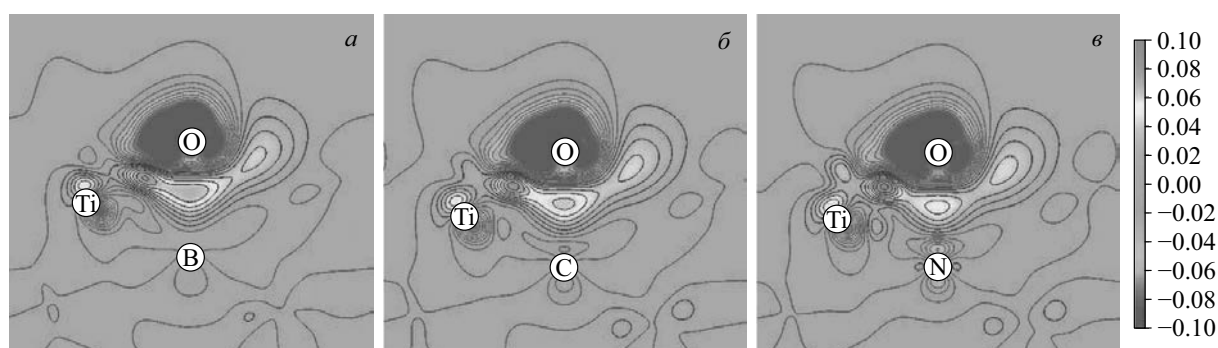


Рис. 5. Распределение разности плотности заряда в случае примесей внедрения В (а), С (б) и N (в). Области аккумуляции и ухода заряда показаны синим и красным цветом. Изолинии проведены от -0.1 до $0.1 \text{ эл./\AA}^3$ с шагом $0.01 \text{ эл./\AA}^3$

тодом наименьших квадратов, демонстрируют элементы с полностью заполненной d -оболочкой, такие как Zn, Cd, Hg (рис. 7а), а также некоторые другие металлы, например, Mo и Ti. В целом с заполнением d -оболочки примеси электроотрицательность возрастает, но для ряда металлов эта тен-

денция нарушается. Именно такие элементы демонстрируют наибольшее отклонение от линии тренда на рис. 7а. В частности, электроотрицательность Zn, Cd и Hg скачкообразно понижается по сравнению с элементами, стоящими левее в периодической таблице, тогда как изменения энергии адсорбции остаются

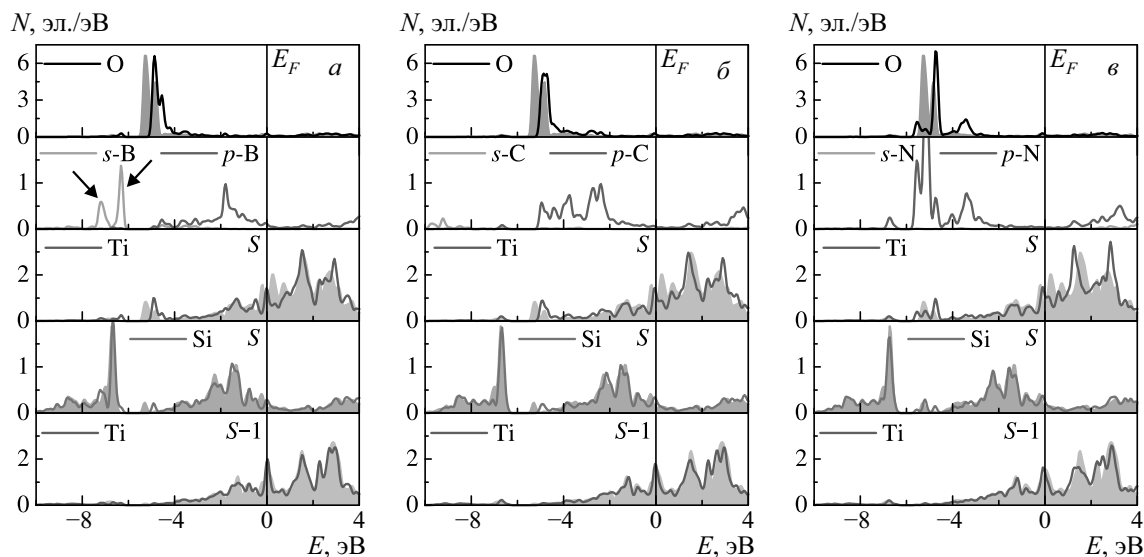


Рис. 6. Локальные ПЭС поверхностных и подповерхностных атомов при адсорбции кислорода на поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ с примесями В (а), С (б) и N (в). Символы S и S-1 обозначают поверхностные и подповерхностные атомные слои. Заливкой показаны ПЭС атомов на нелегированной поверхности

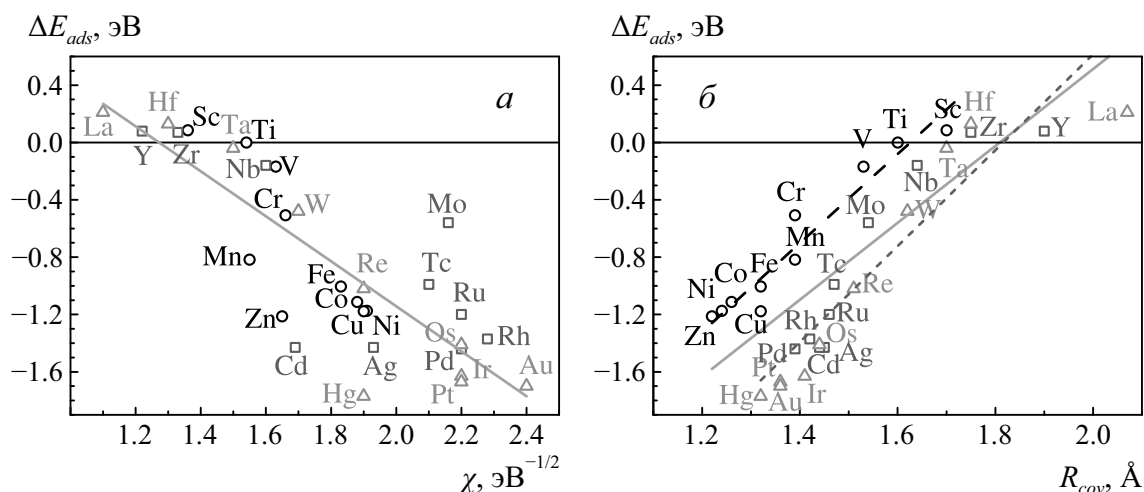


Рис. 7. Корреляция между изменением энергии адсорбции кислорода на поверхности $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ и электроотрицательностью (а) и ковалентным радиусом (б) примесного атома

ся практически такими же (рис. 2). Как результат, точки Zn, Cd и Hg на рис. 7а лежат значительно левее линии тренда. Напротив, электроотрицательность Mo и Ti резко увеличивается по сравнению с элементами, стоящими левее, а ΔE_{ads} уменьшается не так радикально, поэтому соответствующие точки на рис. 7а лежат правее линии тренда. Таким образом, увеличение электроотрицательности по сравнению с титаном ($1.54 \text{ eV}^{-1/2}$) приводит к уменьшению энергии адсорбции вследствие уменьшения ионного вклада в механизм химической связи кислорода с поверхностью. Чем больше значение χ , тем сильнее

уменьшается E_{abs} . При $\chi < 1.54 \text{ eV}^{-1/2}$ значительного возрастания энергии адсорбции не наблюдается, поскольку увеличение ионности связи частично компенсируется увеличением расстояния O–X (увеличением ковалентного радиуса примеси) и/или уменьшением числа валентных электронов примеси, которые вовлекаются во взаимодействие.

Другой характеристикой, с которой может быть связано изменение энергии адсорбции, является размер примесей, а именно, их ковалентный радиус. Выбор этого радиуса обусловлен его физическим смыслом, поскольку он равен половине

длины ковалентной связи в простом веществе. На рис. 7б проведено сопоставление полученных значений ΔE_{ads} и R_{cov} примесных элементов 3d–5d-периодов. Видно, что, как и в предыдущем случае, распределение носит неслучайный характер, а увеличение ковалентного радиуса металла ведет к увеличению энергии абсорбции. Коэффициент корреляции в этом случае равен 0.81. Интересно, что данное наблюдение контринтуитивно, поскольку естественно ожидать ослабление взаимодействия О–Ме с увеличением длины связи, а значит, и увеличением атомного размера металла. Однако объяснение данного явления заключается в том, что длина связи О–Ме не связана напрямую с размером Ме атома. Известно, что в целом с заполнением *d*-оболочки примеси ее атомный размер уменьшается, а длина связи О–Ме, например, в оксидах этих металлов, напротив, увеличивается вследствие понижения их химической реактивности. На рис. 7б большее число элементов демонстрирует отклонение от линии тренда (сплошная прямая), чем на рис. 7а. Большой разброс связан с тем, что все 3d-металлы располагаются выше этой линии, а 4d- и 5d-металлы второй половины периодов – ниже. Если провести прямые методом наименьших квадратов для этих групп примесей по отдельности (пунктирные линии на рис. 7б), то коэффициенты корреляции достигают значений 0.97 (3d-металлы) и 0.93 (4d и 5d) соответственно. Дополнительно отметим, что 3d-металлы в основном являются магнитными, однако на поверхности немагнитного силицида титана их магнитный момент существенно понижается. Последнее ведет к повышению энергии адсорбции и отклонению от общей линии тренда. Кроме того, на рис. 7б можно видеть также, что металлы с $R_{cov} > 1.7 \text{ \AA}$, т. е. элементы начала *d*-периодов, слабо влияют на энергию адсорбции. Данная тенденция отмечалась ранее на рис. 2.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние примесей на адсорбцию кислорода на стабильной поверхности силицида титана $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)$ со смешанным TiSi -окончанием изучено с использованием метода проекционных присоединенных волн. Проведен анализ особенностей химических связей между поверхностными атомами и кислородом в предпочтительной позиции адсорбции для ряда представительных примесей. Рассчитаны плотности электронных состояний атомов поверхностных слоев, карты распределения разности

зарядовой плотности, заселенности связей между кислородом и ближайшими к нему поверхностными атомами, а также оценен перенос заряда к адсорбату. Показано, что наибольшее изменение энергии адсорбции наблюдается для примесей второй половины 3d–5d-периодов, что обусловлено понижением ионного вклада в химическую связь между адсорбатом и поверхностью. Хотя с заполнением электронами *d*-оболочек увеличивается ковалентный вклад в химическую связь, но его увеличение не компенсирует эффект, связанный с уменьшением переноса заряда от поверхности к адсорбату. Примеси простых металлов также уменьшают энергию адсорбции кислорода, если они замещают титан. Этот эффект связан как с увеличением электроотрицательности данных элементов по сравнению с титаном, так и с понижением ковалентности связи вследствие изменения характера гибридизации орбиталей кислорода с примесными атомами. Примеси внедрения практически не образуют химических связей с адсорбатом, находясь в подповерхностном слое, а их взаимодействие с кислородом сводится к кулоновскому отталкиванию. В целом полученные результаты указывают на корреляцию между электроотрицательностью примесных атомов и изменением энергии адсорбции кислорода на легированной поверхности. Установлена предпочтительность взаимодействия кислорода с титаном, чем с примесными атомами. Хотя мы не обсуждали в данной статье изменения межатомных связей вследствие нахождения атомов внедрения в подповерхностных слоях, но вывод об их влиянии (упрочнение связей в подложке) согласуется с ранее сделанным в работах [22–24] для объемного соединения. В целом результаты данной работы позволяют понять механизмы окисления поверхности силицида титана на начальном этапе.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nowotny, in *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, ed. by P. A. Beck, Intersci. Publ., New York (1963), p. 179.
2. S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, New York (1983).
3. L. J. Chen, *Silicide Technology for Integrated Circuits*, IEE, London (2009).

4. J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh et al., Appl. Surf. Sci. **56**, 382 (1992).
5. D. L. Anton, D. M. Shah, D. N. Duhl et al., JOM **41**, 12 (1989).
6. R. L. Fleischer, J. Mater. Sci. **22**, 2281 (1987).
7. D. M. Shah, D. Berczik, D. L. Anton et al., Mater. Sci. Eng. A **155**, 45 (1992).
8. R. L. Fleischer, D. M. Dimiduk, and H. A. Lipsitt, Annu. Rev. Mater. Sci. **19**, 231 (1989).
9. R. Swadźba, L. Swadźba, B. Mendala et al., Intermetallics **87**, 81 (2017).
10. J. Huang, F. Zhao, X. Cui et al., Appl. Surf. Sci. **582**, 152444 (2022).
11. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
12. Z. Tang, J. J. Williams, A. J. Thom et al., Intermetallics **16**, 1118 (2008).
13. X. Long and Z. Chong, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **4**, 25 (1994).
14. M. Ekman and V. Ozolins, Phys. Rev. B **57**, 4419 (1998).
15. M. K. Niranjana, Mater. Res. Express **2**, 096302 (2015).
16. C. Colinet, W. Wolf, R. Podloucky et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 041910 (2005).
17. G. Shao, Acta Mater. **53**, 3729 (2005).
18. T. Wang, J. A. Chen, X. Ling et al., Mod. Phys. Lett. B **20**, 343 (2006).
19. C. Colinet and J. C. Tedenac, Intermetallics **18**, 1444 (2010).
20. H. Y. Wang, W. P. Si, S. L. Li et al., J. Mater. Res. **25**, 2317 (2010).
21. P. F. Zhang, Y. X. Li, and P. K. Bai, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **284**, 012013 (2017).
22. J. J. Williams, Y. Y. Ye, M. J. Kramer et al., Intermetallics **8**, 937 (2000).
23. J. J. Williams, M. J. Kramer, M. Akinc et al., J. Mater. Res. **15**, 1773 (2000).
24. A. J. Thom, V. G. Young, and M. Akinc, J. Alloys Compd. **296**, 59 (2000).
25. Z. Tang, A. J. Thom, and M. Akinc, Intermetallics **14**, 537 (2006).
26. Л. С. Чумакова, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, ЖЭТФ **161**, 874 (2022).
27. L. S. Chumakova, A. V. Bakulin, S. Hocker et al., Metals **12**, 492 (2022).
28. A. V. Bakulin, L. S. Chumakova, and S. E. Kulkova, Intermetallics **146**, 107587 (2022).
29. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
30. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
31. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
32. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH (1985).
33. A. V. Bakulin, S. Hocker, S. Schmauder et al., Appl. Surf. Sci. **487**, 898 (2019).
34. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2015), p. 9.
35. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats et al., Dalton Trans. **21**, 2832 (2008).