

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА $\gamma$ -TiAl

**A. V. Бакулин<sup>a,b\*</sup>, С. Е. Кулькова<sup>a,b</sup>, Ц. М. Ху<sup>c</sup>, Р. Янг<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия

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

<sup>c</sup> Национальная лаборатория материаловедения,  
Институт исследований металлов Китайской академии наук  
110016, Шенъян, Китай

Поступила в редакцию 18 июня 2014 г.

Методом псевдопотенциала с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала проведено изучение сорбции кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl и на поверхностях (001), (100) и (110) с низкими индексами. Определены наиболее предпочтительные позиции для сорбции кислорода в объеме и на поверхности сплава. Показано, что октаэдрическая позиция, обогащенная титаном, наиболее предпочтительна для сорбции кислорода в объемном материале. Изучено влияние концентрации кислорода на атомную и электронную структуры стехиометрической поверхности (100) сплава TiAl. Показано, что на первом этапе окисления кислород предпочитает формировать связи с титаном. Рассчитаны энергетические барьеры диффузии кислорода на стехиометрической поверхности (100) и в объем материала. Показано, что значения барьеров существенно зависят от локального окружения кислорода и возрастают при диффузии из обогащенных титаном позиций. Наиболее возможным механизмом диффузии кислорода с поверхности (100) в глубь материала является его миграция по тетраэдрическим позициям.

DOI: 10.7868/S0044451015020091

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы на основе Ti-Al используются в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной промышленности и других областях. Считается, что алюминиды титана также перспективны для использования в водородной энергетике из-за присутствия титана, который является гидридообразующим элементом, тогда как алюминий не имеет сродства к водороду [1, 2]. Наиболее перспективными являются сплавы на основе  $\gamma$ -TiAl [3–5], поскольку они обладают целым комплексом хороших механических свойств, таких как высокая прочность, пластичность, жаропрочность, а также имеют высокую температуру плавления и низкую плотность. В то же время основным недостатком данных сплавов является низкая коррозионная стойкость при высо-

ких температурах, что ограничивает их более широкое практическое применение [6, 7]. Имеющиеся экспериментальные данные [6–9] показывают, что это может быть обусловлено ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия, поскольку оба элемента хорошо окисляются. Такие смешанные оксидные слои не обеспечивают высокую коррозионную стойкость при высоких температурах в отличие от  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известно, что разработка новых жаропрочных материалов ведется с использованием легирования, например, ниобием, который имеет большую валентность, чем титан, а также модификации поверхностных слоев [10–13]. Поскольку рост оксидных пленок зависит от состава поверхностных слоев и имеющихся дефектов, поверхностная сегрегация может существенно влиять как на состав поверхностных слоев, так и на их окисление.

Чтобы понять на микроскопическом уровне процесс формирования оксидных слоев на поверхности  $\gamma$ -TiAl, необходимо, прежде всего, изучить адсорб-

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

цию кислорода и возможный механизм диффузии кислорода в подповерхностные слои. Известно, что адсорбция кислорода изучалась на разнообразных металлических поверхностях, в том числе и на поверхности (111) сплава Al [14–18] с использованием методов *ab initio*. В то же время значительно меньшее внимание в литературе уделялось взаимодействию кислорода с поверхностями сплавов [19–24], что обусловлено большими вычислительными затратами. Начальная стадия формирования оксидных слоев на поверхности (111) сплава  $\gamma$ -TiAl изучалась в работах [25, 26], но практически не рассматривалась на других поверхностях с низкими индексами. Понимание микроскопической природы механизма роста оксидов на поверхностях с низкими индексами сплава  $\gamma$ -TiAl необходимо для улучшения его коррозионной стойкости. В этой связи исследования взаимодействия кислорода на поверхности сплава в зависимости от ее ориентации и состава поверхностных слоев, а также диффузии кислорода в объем материала представляются актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение адсорбции кислорода на поверхностях (001), (100) и (110) сплава  $\gamma$ -TiAl, а также влияния концентрации кислорода на окисление стехиометрической поверхности (100) и диффузии кислорода в объем сплава.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Атомная и электронная структуры поверхностей с низкими индексами сплава  $\gamma$ -TiAl рассчитывались методом псевдопотенциала (PP), реализованного программным кодом VASP [27–29], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA91) [30]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке Монхорста–Пака [31]. В случае объемного сплава она была равна  $15 \times 15 \times 15$ , тогда как сетка  $k$ -точек  $11 \times 11 \times 1$  использовалась для расчета структур с низкой размерностью. Сходимость по полной энергии считалась достигнутой, если различие полных энергий для двух последовательных итераций не превышало  $10^{-5}$  эВ.

Атомная структура поверхностей (001), (100) и (110) сплава  $\gamma$ -TiAl моделировалась 11-слойными тонкими пленками, разделенными промежутком вакуума около 15 Å. Оптимизация структур с низкой размерностью проводилась с использованием динамики Ньютона до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев около 0.01 эВ/Å. Релакс-

ация атомных позиций проводилась как в направлении нормали к поверхности, так и в планарных направлениях.

Расчеты полных энергий структур с низкой размерностью проводились с использованием двух моделей — с двумя и одной поверхностью. В модели с двумя поверхностями или симметричных пленок позиции атомов трех центральных слоев фиксировались, а положения атомов других слоев оптимизировались до достижения минимальных сил на атомах. В этом случае энергия адсорбции вычислялась по формуле

$$E_{ads} = -\frac{1}{2} [E_{O-TiAl} - E_{TiAl} - E_{O_2}], \quad (1)$$

где  $E_{O-TiAl}$  и  $E_{TiAl}$  — полные энергии систем с кислородом и без него, а  $E_{O_2}$  — полная энергия молекулы кислорода. Множитель 1/2 показывает, что адсорбция кислорода рассматривалась на двух поверхностях. Отметим, что длина связи в молекуле кислорода, а также энергия связи были равны соответственно 1.238 Å и 5.41 эВ, что находится в хорошем согласии с ранним расчетом [32] и экспериментом (1.21 Å и 5.12 эВ [33]).

Во второй модели кислород рассматривался только на одной поверхности, поскольку три нижних атомных слоя второй поверхности фиксировались при значениях, равных объемным, а атомы остальных слоев могли смещаться при оптимизации структуры. В этом случае учет дипольной коррекции позволил компенсировать эффекты, связанные с асимметрией пленок. Энергия адсорбции оценивалась как разность полных энергий структуры с кислородом на поверхности и без него, взятая с обратным знаком, к которой прибавлялась половина полной энергии молекулы кислорода.

Для оценки энергетических барьеров диффузии кислорода в сплаве и с поверхности в глубь материала был использован метод, предложенный в работе [34]. Задавалось начальное и конечное положение кислорода, а промежуточные положения рассчитывались методом линейной интерполяции. Эти конфигурации называются изображениями и считаются связанными пружиной [35]. Все рассчитываемые конфигурации релаксируются одновременно, т. е. для каждой определяется оптимальное положение атома кислорода и ближайших к нему атомов матрицы, которые обеспечивают минимальное значение энергии данной системы. При этом релаксация каждой конфигурации учитывает релаксацию соседних, что позволяет получить траекторию с наименьшей энергией и определить седловую точку. Диффузионный барьер оценивался как разность

**Таблица 1.** Теоретические упругие константы ( $C_{ij}$ ) и объемный модуль упругости ( $B$ ) для  $\gamma$ -TiAl

Упругие модули, ГПа	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{13}(C_{23})$	$C_{44}$	$C_{66}$	$B$
Настоящие результаты (PP GGA)	167.2	161.9	81.1	86.3	109.7	65.2	111.5
Теория (FLAPW LDA [45])	190	185	105	90	120	50	126.1
Эксперимент [46]	187	182	74.8	74.8	109	81.2	111.6
Эксперимент [47]	187	183	75	75.2	109	81.2	111.9

между энергиями системы с кислородом в исходном равновесном состоянии и седловой точке. Для изучения диффузии кислорода в объемном материале использовалась удвоенная по трем направлениям ячейка  $\gamma$ -TiAl ( $2 \times 2 \times 2$ ) с 32 атомами, а также сетка  $k$ -точек  $9 \times 9 \times 9$ . Для оценки барьеров диффузии кислорода на поверхности и в глубь материала использовалась ячейка того же размера, что и для изучения адсорбции кислорода в модели с одной поверхностью. Тестовые расчеты проводились также и для удвоенной поверхностной суперъячейки.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Абсорбция и диффузия кислорода в $\gamma$ -TiAl

Интерметаллический сплав  $\gamma$ -TiAl имеет гранецентрированную тетрагональную структуру типа  $L1_0$ , приведенную на рис. 1a. Электронная структура  $\gamma$ -TiAl неоднократно изучалась методами теории функционала плотности в работах [36–40]. Отметим, что настоящие расчеты структурных и электронных свойств сплава находятся в хорошем согласии с результатами ранних теоретических работ и экспериментом [36–47]. Теоретические параметры решетки сплава ( $a = 3.989 \text{ \AA}$  и  $c = 4.068 \text{ \AA}$ ) хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $a = 4.000 \text{ \AA}$  и  $c = 4.075 \text{ \AA}$  [41]. Энтальпия образования сплава, которая определялась как разность между полными энергиями сплава и его компонентов, рассчитанными в гексагональной (Ti) и гранецентрированной структурах (Al), и равная  $0.415 \text{ эВ/атом}$ , также находится в согласии с теоретическим значением  $0.42 \text{ эВ/атом}$ , полученным в работе [43], и экспериментальным значением  $0.39 \pm 0.02 \text{ эВ/атом}$  [44].

В табл. 1 приведены рассчитанные значения упругих констант ( $C_{ij}$ ) и объемного модуля упругости ( $B$ ). Для расчета упругих констант использовал-

ся формализм, изложенный в работе [48], при этом  $C_{ij}$  определялись по формуле

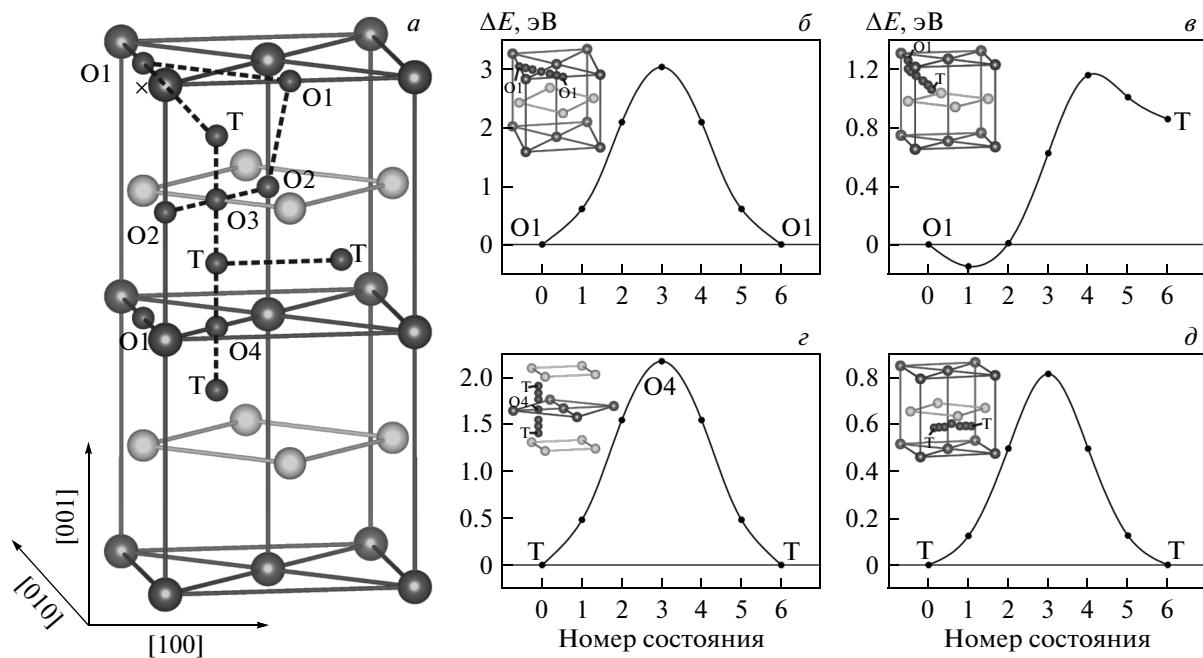
$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right|_{\varepsilon_i, \varepsilon_j=0}, \quad (2)$$

где  $E$  — полная энергия кристалла,  $V$  — объем кристалла, а  $\varepsilon_i$  — относительная деформация. Отметим, что кристаллическая решетка последовательно подвергалась тетрагональной и моноклинной деформациям. Значение модуля упругости  $B$  оценивалось из уравнения

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3. \quad (3)$$

Из табл. 1 следует, что модуль  $C_{44}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными, тогда как другие упругие константы отличаются от экспериментальных данных в пределах 8–15 %. Упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{66}$  меньше, чем экспериментальные значения, тогда как противоположная тенденция получена для модулей  $C_{12}$  и  $C_{13}$ . Отметим, что значения упругих констант, полученных в работе [45], в которой использовался полнопотенциальный линейный метод присоединенных плоских волн в приближении локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала (FLAPW LDA), больше, чем экспериментальные, за исключением модуля  $C_{66}$ . Энергетический спектр и плотности электронных состояний сплава  $\gamma$ -TiAl хорошо согласуются с ранее полученными результатами [36, 40], поэтому мы не обсуждаем их в данной работе.

В сплаве  $\gamma$ -TiAl существует два типа позиций для сорбции кислорода: октаэдрические (O) и тетраэдрические (T). Поскольку имеются два типа октаэдров, один из которых образован четырьмя атомами титана и двумя атомами алюминия, а другой, наоборот, образован двумя атомами титана и четырьмя атомами алюминия, соответствующие октаэдрические позиции будем обозначать O1 и O2 (рис. 1a). Отметим, что окружение тетраэдрической позиции (T) имеет стехиометрический состав. Расчеты пока-



**Рис.1.** Атомная структура ячейки ( $1 \times 1 \times 2$ ) сплава  $\gamma$ -TiAl с октаэдрическими и тетраэдрическими позициями для кислорода (a) и некоторые диффузионные профили в объемном материале: б —  $O_1 \rightarrow O_1$  в плоскости (001), в —  $O_1 \rightarrow T$ , г —  $T \rightarrow T$  в направлении [001] через седловую позицию  $O_4$ , д —  $T \rightarrow T$  в направлении [100]. Позиция, соответствующая минимуму на кривой в, показана крестом. На вставках к рис. б—г показаны положения атома кислорода, соответствующие изображениям 1—6, вдоль траектории с наименьшей энергией

зали, что  $O_1$ -позиция является наиболее предпочтительной для сорбции кислорода в объемном материале. Энергия абсорбции в данной позиции равна 4.02 эВ, что на 0.95 эВ выше, чем в  $O_2$ -позиции. Отметим, что энергия абсорбции рассчитывалась по формуле аналогичной (1). Согласно определению, большее значение энергии абсорбции означает более сильную связь кислорода с атомами матрицы. Абсорбция кислорода в  $T$ -позиции лишь на 0.10 эВ выше, чем в  $O_2$ -позиции, но существенно ниже, чем в  $O_1$ -позиции. Таким образом, результаты указывают, что кислород предпочитает в сплаве обогащенные титаном позиции.

Поскольку сплав  $\gamma$ -TiAl представляет собой чередующиеся атомные слои титана и алюминия в направлении [001] (рис. 1a), диффузионные пути можно разделить на два типа: вдоль атомных слоев в плоскости (001) и в направлении [001]. В табл. 2 приведены значения энергетических барьеров вдоль рассмотренных путей, показанных штриховыми линиями на рис. 1a. Некоторые диффузионные профили кислорода в объемном материале приведены на рис. 1б—д. Видно, что диффузионный барьер между октаэдрическими позициями, обогащенными ти-

**Таблица 2.** Значения энергетических барьеров диффузии кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl

Диффузионный путь	Значение барьера, эВ
$O_1 \rightarrow O_1$	3.02
$O_2 \rightarrow O_2$	0.10
$O_1 \rightarrow O_2$	1.64
$O_1 \rightarrow T$	1.15
$T \rightarrow O_1$	0.30
$T \rightarrow O_2$	0.19
$T \rightarrow O_3 \rightarrow T$	0.08
$T \rightarrow O_4 \rightarrow T$	2.17
$T \rightarrow T$	0.81

таном ( $O_1 \rightarrow O_1$ ), в плоскости (001) значительно выше, чем барьер между позициями, обогащенными алюминием ( $O_2 \rightarrow O_2$ ). Диффузия кислорода энергетически выгоднее из позиции  $O_1$  в  $T$ , чем в  $O_2$ . Как видно на рис. 1в, в этом случае на кривой вблизи позиции  $O_1$  наблюдается локальный минимум, который указывает, что данная позиция кисло-

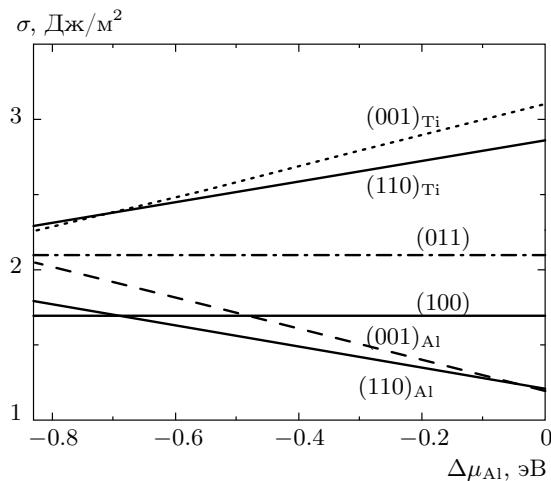


Рис. 2. Зависимость поверхностных энергий поверхностей с низкими индексами сплава TiAl от химического потенциала алюминия

рода, показанная крестом на рис. 1a, является более стабильной, чем O1. Разность в энергиях сорбции кислорода в данной позиции и O1 составляет лишь 0.15 эВ. Следует отметить, что вследствие несимметричности диффузационного профиля O1 → T (рис. 1e) диффузия в обратном направлении идет легче. При диффузии кислорода по тетрапорам вдоль направления [001] седловая точка может находиться между атомами алюминия (O3) или атомами титана (O4). Из табл. 2 следует, что энергетический барьер существенно ниже при диффузии через алюминиевый слой, чем через титановый, который может служить ловушкой для кислорода. Был также рассмотрен путь между тетрапорами вдоль направления [100] между титановым и алюминиевым слоями. В этом случае энергетический барьер равен 0.81 эВ, что существенно меньше значения барьера через титановый слой (2.17 эВ). В целом, анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что оптимальный диффузационный путь кислорода в направлении [001] будет проходить по тетрапорам через алюминиевый слой и через октапору (T → O1 → T) в титановом слое. В то же время в плоскости (001) кислород может дифундировать как по октапорам в алюминиевом слое, так и по тетрапорам.

### 3.2. Энергетическая стабильность поверхностей TiAl с низкими индексами

На рис. 1a видно, что поверхность (001) сплава TiAl может оканчиваться слоем титана (TiAl(001)<sub>Ti</sub>) или алюминия (TiAl(001)<sub>Al</sub>). Аналогичные обозна-

чения будем использовать и для поверхности (110) сплава TiAl. В то же время каждый атомный слой в направлении [100] содержит оба компонента сплава. На рис. 2 приведены поверхностные энергии ( $\sigma$ ) как функции химического потенциала Al для изученных в работе поверхностей с низкими индексами. Напомним, что поверхностная энергия рассчитывается по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2S} (E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - N E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}), \quad (4)$$

где  $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  — полная энергия сплава,  $E_{\text{tot}}^{\text{slab}}$  — энергия ячейки, содержащей тонкую пленку и вакуум, а  $S$  — площадь поверхности. Отметим, что формула (4) справедлива только для стехиометрических поверхностей. В случае нестехиометрических поверхностей  $\sigma$  рассчитывается следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{2S} [E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - N_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} - N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}}], \quad (5)$$

где  $N_{\text{Ti}}$  и  $N_{\text{Al}}$  — числа атомов Ti и Al, а  $\mu_{\text{Ti}}$  и  $\mu_{\text{Al}}$  — химические потенциалы соответственно Ti и Al. Формула (5), в свою очередь, может быть переписана как функция одной переменной, например, химического потенциала алюминия,

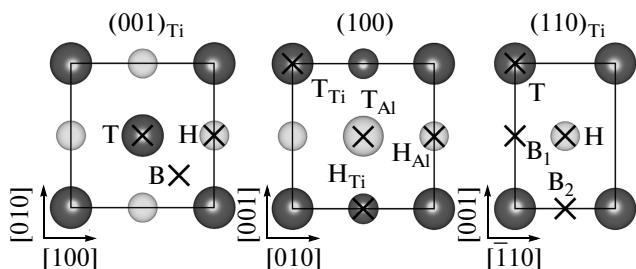
$$\sigma = \frac{1}{2S} [E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - N_{\text{Ti}}\mu_{\text{TiAl}} - \mu_{\text{Al}}(N_{\text{Al}} - N_{\text{Ti}})], \quad (6)$$

где  $\mu_{\text{TiAl}} = \mu_{\text{Ti}} + \mu_{\text{Al}}$ . Известно, что химические потенциалы компонентов сплава меньше, чем химические потенциалы чистых элементов в кристаллическом состоянии,  $\Delta\mu_{\text{Al}} = \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} \leq 0$ . Необходимо отметить, что  $\Delta\mu_{\text{Al}}$  изменяется в интервале  $-\Delta H \leq \Delta\mu_{\text{Al}} \leq 0$ , где  $\Delta H$  (0.829 эВ) — энтальпия образования TiAl. Выражение (6) может быть переписано как функция  $\Delta\mu_{\text{Al}}$ :

$$\sigma = \frac{1}{2S} [E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - N_{\text{Ti}}\mu_{\text{TiAl}} - \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}(N_{\text{Al}} - N_{\text{Ti}}) - \Delta\mu_{\text{Al}}(N_{\text{Al}} - N_{\text{Ti}})]. \quad (7)$$

Для определения химических потенциалов компонентов сплава использовались гранецентрированная кубическая структура для алюминия и гексагональная структура для титана.

Как видно на рис. 2, поверхность (100) сплава TiAl является наиболее стабильной в области, обогащенной титаном, тогда как поверхность (110) сплава TiAl, оканчивающаяся алюминием, стабильна в области, обогащенной алюминием. В пределе больших концентраций алюминия поверхностные энергии TiAl(001)<sub>Al</sub> и TiAl(110)<sub>Al</sub> практически равны. Необходимо отметить, что поверхность (011) сплава TiAl, в отличие от поверхности (110), является



**Рис. 3.** Позиции адсорбции кислорода, показанные крестами, на нестехиометрических поверхностях (001) и (110), а также на стехиометрической поверхности (100). Символами  $H$ ,  $B$  и  $T$  обозначены соответственно ямочная, мостиковая и вершинная позиции на поверхностях. Светлые и темные шары соответствуют атомам алюминия и титана

стехиометрической, однако она лежит выше по энергии, чем (100), поэтому в дальнейшем мы ее не рассматриваем. Тестирование сходимости поверхностной энергии от числа атомных слоев (от 7 до 15) показало, что  $\sigma$  быстро сходится при увеличении числа атомных слоев, и 11-слойные пленки хорошо описывают изученные структуры. Значения поверхностных энергий находятся в хорошем согласии с ранним теоретическим расчетом [49] методом проекционных присоединенных волн (PAW-GGA). В частности, значение  $1.70 \text{ Дж}/\text{м}^2$  для  $\text{TiAl}(100)$  хорошо согласуется со значением  $1.62 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [49], в то же время меньшее значение ( $1.91 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [39]) было получено с использованием приближения локальной плотности для обменно-корреляционного функционала (PAW-LDA).

### 3.3. Адсорбция кислорода на поверхностях (001), (100) и (110) сплава $\text{TiAl}$

На рис. 3 показаны рассмотренные высокосимметричные позиции для адсорбции кислорода на некоторых поверхностях  $\text{TiAl}$ . Были рассмотрены ямочные ( $H$ ), мостиковые ( $B$ ) и вершинные ( $T$ ) позиции, которые имеют одинаковую координацию на различных поверхностях. Из табл. 3 следует, что на поверхности  $\text{TiAl}(001)_{\text{Ti}}$  адсорбция кислорода более предпочтительна в ямочной  $H$ -позиции, тогда как мостиковая  $B$ -позиция между двумя атомами алюминия более предпочтительна на поверхности  $\text{TiAl}(001)_{\text{Al}}$ . Разница в энергиях адсорбции кислорода в позициях  $B$  и  $H$  на  $\text{TiAl}(001)_{\text{Al}}$  составляет лишь  $0.2 \text{ эВ}$ . Более сильная связь кислорода на поверхности  $\text{TiAl}(001)_{\text{Ti}}$  (табл. 3) по сравнению с энер-

гийей связи на поверхности  $\text{TiAl}(001)_{\text{Al}}$  указывает, что, как и в объемном сплаве, на поверхности кислород предпочитает обогащенные титаном позиции. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными [50], которые показали, что лишь с увеличением концентрации кислород адсорбируется вблизи алюминиевых позиций. На стехиометрической поверхности (100) сплава  $\text{TiAl}$  адсорбция кислорода в позиции  $H_{\text{Al}}$  над подповерхностным атомом алюминия лишь незначительно предпочтительней, чем над подповерхностным атомом титана ( $H_{\text{Ti}}$ ). Интересно отметить, что наибольшая энергия адсорбции водорода была также получена в позиции  $H_{\text{Al}}$  [39]. В процессе релаксации из мостиковой позиции между атомами титана и алюминия на поверхности (100) кислород смешается в ямочную позицию  $H_{\text{Al}}$ . На поверхности (110) независимо от ее окончания наиболее предпочтительна адсорбция кислорода в позиции длинного моста ( $B_1$ ). Как следует из табл. 3, адсорбция кислорода менее выгодна в вершинных позициях. В целом, результаты, полученные в рамках двух моделей расчета, хорошо согласуются между собой как по значениям энергии адсорбции, так и по релаксациям межплоскостных расстояний и положению кислорода относительно поверхности.

### 3.4. Электронные и структурные факторы

Объяснить предпочтительность конкретных позиций для адсорбции кислорода на поверхностях сплава с низкими индексами можно на основе анализа электронных и структурных характеристик. Кратко обсудим полученные электронные характеристики на примере стехиометрической поверхности (100) сплава  $\gamma\text{-TiAl}$ . На рис. 4 приведены локальные плотности электронных состояний (ПЭС) для кислорода и компонентов сплава для изученных позиций сорбции на поверхности (100). Заметим, что адсорбция одного атома кислорода на поверхности (100) соответствует степени покрытия 0.5 монослоя (ML).

Как видно на рис. 4, кислород взаимодействует преимущественно с металлическими атомами поверхности слоя. Это взаимодействие приводит к появлению пиков на локальных ПЭС поверхностных атомов  $\text{Ti}$  и  $\text{Al}$ , которые совпадают по энергетическому положению с соответствующими пиками  $s$ -,  $p$ -состояний кислорода. Известно, что валентная зона кислорода состоит из двух подзон. Резкий пик, обусловленный  $s$ -состояниями кислорода, находится при энергиях от  $-21 \text{ эВ}$  до  $-16 \text{ эВ}$  в зависимости от позиции сорбции кислорода. Видно, что центр тяжести  $p$ -зоны кислорода смешает-

**Таблица 3.** Энергия адсорбции кислорода (в эВ) на поверхностях (001), (100) и (110) сплава  $\gamma$ -TiAl. В скобках приведены значения  $E_{ads}$ , рассчитанные согласно модели симметричных пленок

Позиция	H	B (B1)	B2	T
TiAl(001) <sub>Ti</sub>	6.157 (6.147)	5.481 (5.479)	—	4.139 (4.119)
TiAl(001) <sub>Al</sub>	4.020 (4.012)	4.211 (4.212)	—	2.138 (2.099)
TiAl(110) <sub>Ti</sub>	4.811	5.945	4.587	4.348
TiAl(110) <sub>Al</sub>	2.660	4.673	4.352	1.501
Позиция	H <sub>Al</sub>	H <sub>Ti</sub>	T <sub>Ti</sub>	T <sub>Al</sub>
TiAl(100)	4.851 (4.859)	4.632 (4.633)	3.430 (3.393)	2.510 (2.503)

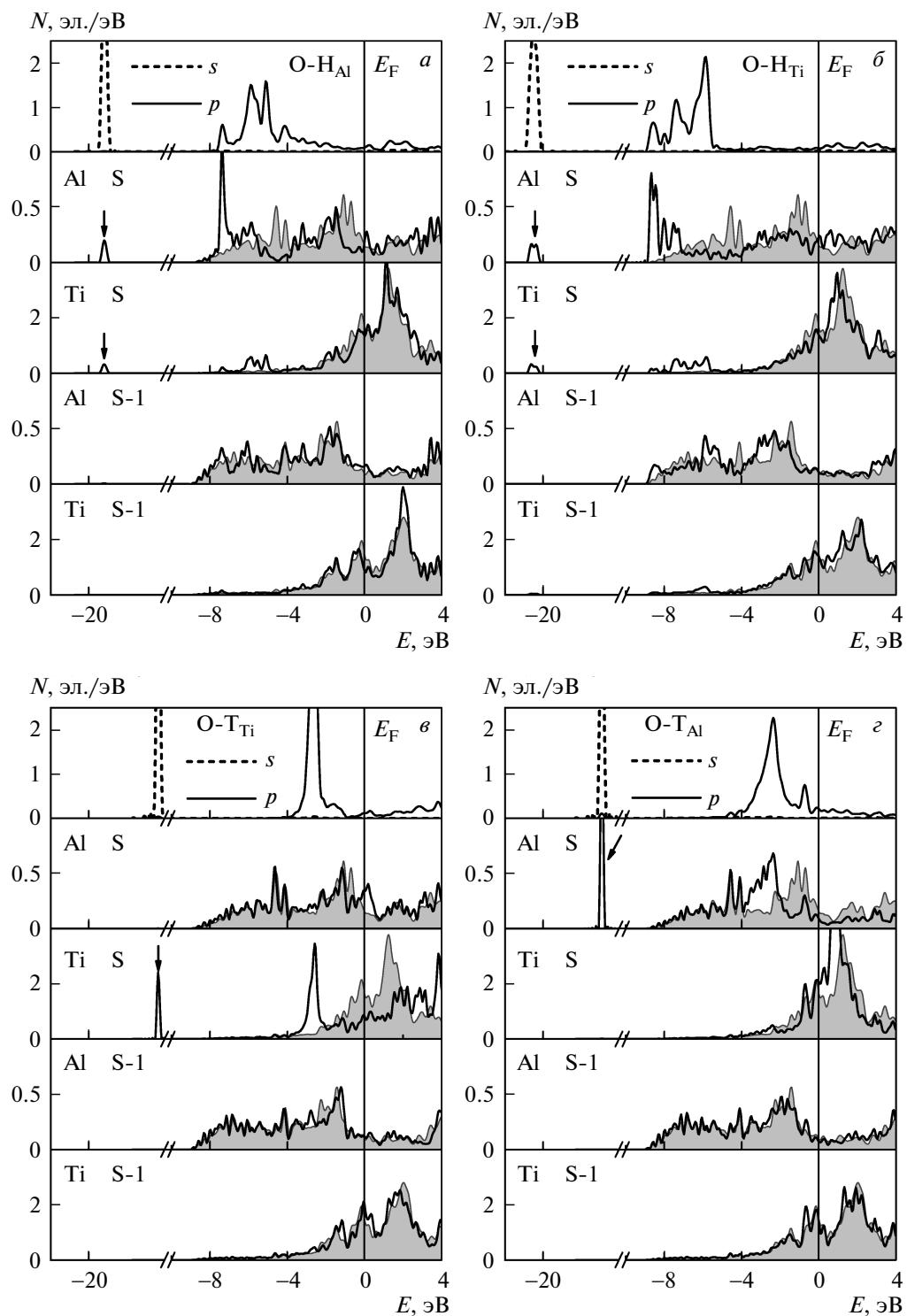
ся к уровню Ферми при адсорбции кислорода в вершинных позициях по сравнению с более выгодными ямочными позициями. Сильная гибридизация *s*-, *p*-состояний кислорода с орбиталами обоих металлов обуславливает предпочтительность ямочных позиций для адсорбции кислорода. В целом изменения электронной структуры для двух ямочных позиций подобны. Видно, что происходит не только появление небольших пиков, обусловленных взаимодействием с *s*-орбиталями кислорода (показаны стрелками на рис. 4), но и расщепление низколежащих металлических состояний вследствие их взаимодействия с *p*-орбиталями кислорода, а также формирование псевдоцентра. Особенно это выражено в случае адсорбции в ямочных позициях. На рис. 4*a* видно, что при адсорбции кислорода в позиции H<sub>Al</sub> псевдоцентра формируется при энергиях  $-4.5$  эВ. Отщепление титановых состояний от дна валентной зоны металла наиболее наглядно видно при адсорбции кислорода в позиции H<sub>Ti</sub> (рис. 4*b*). При этом отщепленные состояния находятся в интервале энергий  $-8.8$ – $-5.6$  эВ. В то же время гибридизация между орбиталями металлов и кислорода в вершинных позициях (рис. 4*c*, *g*) выражена в меньшей степени и, более того, *p<sub>z</sub>*-орбитали Al и *d<sub>z<sup>2</sup></sub>*-орбитали Ti, обеспечивающие взаимодействие с кислородом в этих позициях, практически не заполнены. В этой связи взаимодействие кислорода с поверхностью в данных позициях менее выгодно, что и отражают полученные значения энергий адсорбции.

Взаимодействие с атомами подповерхностного слоя не прямое, а через гибридизацию с орбиталями поверхностных атомов. Видно, что локальные ПЭС подповерхностных атомов изменяются в меньшей степени, чем поверхностных атомов, по сравнению с ПЭС для чистых поверхностей. Наиболее существенно изменяются ПЭС подповерхностного ато-

ма алюминия при адсорбции кислорода в позиции H<sub>Ti</sub>, что связано с причинами, отмеченными выше, а именно, с гибридизацией с состояниями поверхностного атома титана. Появление индуцированных взаимодействием с *p*-орбиталями кислорода титановых состояний в области от  $-8.8$  эВ до  $-5.6$  эВ приводит к появлению новых гибридизированных состояний алюминия подповерхностного слоя в этом интервале энергий, что обуславливает сдвиг его состояний от уровня Ферми.

Отметим, что расчеты парциальных ПЭС позволяют определить симметрию конкретных состояний, вовлеченных во взаимодействие с кислородом, поскольку они наиболее существенно изменяются по сравнению с состояниями чистой поверхности. Пример такого анализа приведен в нашей работе [51]. Настоящие расчеты также показали, что заряд около  $1.5e$  переносится от поверхности к кислороду в ямочных позициях, тогда как только  $0.7e$  в вершинной позиции над титаном. По-видимому, предпочтительность позиции H<sub>Al</sub> обусловлена в большей степени структурными факторами, а именно, большим расстоянием между титановыми атомами в направлении [001]. В этой позиции кислород находится на расстоянии  $0.25$  Å от поверхности, тогда как он располагается значительно выше (на расстоянии  $0.66$  Å от поверхности) в позиции H<sub>Ti</sub>.

Взаимодействие кислорода с поверхностью сплава приводит к частичному снятию отрицательных релаксаций межслоевых расстояний, наблюдавшихся на чистых поверхностях. Сжатие первого межплоскостного расстояния порядка  $-2.56$ – $-2.46$  % ( $-2.16$  % [39]) было получено соответственно для подрешеток Ti и Al в случае чистой поверхности. В результате адсорбции кислорода в ямочных позициях H<sub>Ti</sub> и H<sub>Al</sub> межплоскостное расстояние



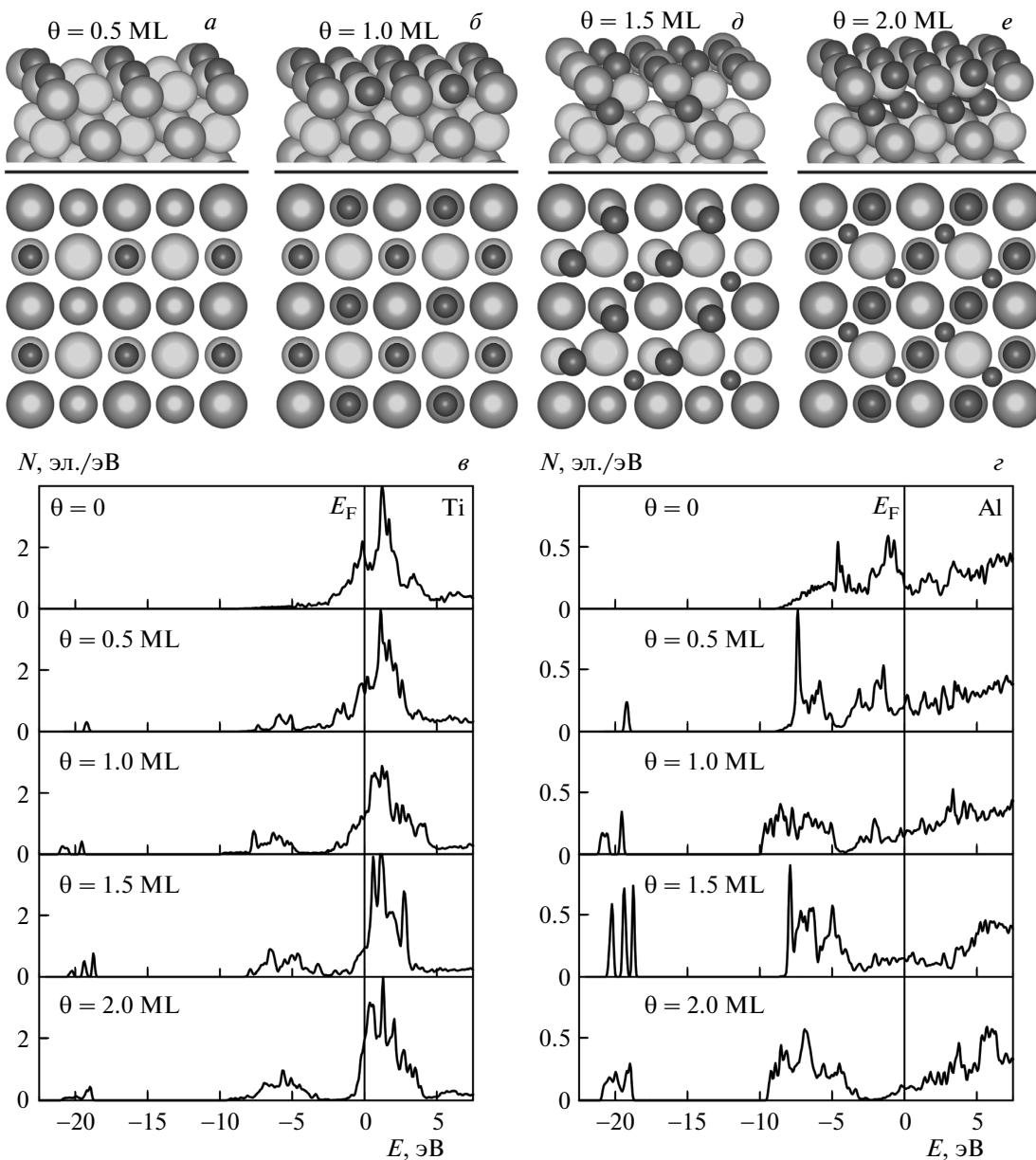
**Рис. 4.** Локальные плотности электронных состояний кислорода и металлов поверхностного (S) и подповерхностного (S-1) слоев в зависимости от позиции адсорбции кислорода на поверхности (100) сплава TiAl. Локальные ПЭС Ti и Al в случае чистой поверхности показаны серым цветом

восстанавливается практически до объемного (соответственно  $-0.03\%$  и  $+0.07\%$ ). На чистой поверхности (100) сплава  $\gamma$ -TiAl наблюдается смещение атомов алюминия примерно на  $0.05\text{ \AA}$  относительно атомов титана, тогда как расщепление поверхностного слоя увеличивается до  $0.17\text{ \AA}$  в позиции  $\text{H}_{\text{Al}}$ .

Рассмотрим изменение атомной и электронной структур  $\gamma$ -TiAl(100) при увеличении концентрации кислорода до двух монослоев. В этом случае можно поступить двумя способами: последовательно рассмотреть адсорбцию молекулярного кислорода на поверхности, как было сделано в работах [22–24], в которых рассматривалась начальная стадия окисления поверхности (110) сплава TiNi, или использовать подход, предложенный в работе [25] для поверхности (111) сплава TiAl. В последней работе рассматривалось заполнение атомами кислорода наиболее предпочтительных позиций на поверхности и в поверхностных слоях. Очевидно, что первый подход более последовательный, но требующий больших компьютерных затрат. Поэтому, чтобы получить предварительное представление о влиянии концентрации кислорода на электронные характеристики TiAl(100), мы выбрали второй подход. В этом случае второй атом кислорода помещался в следующую по энергетической предпочтительности позицию  $\text{H}_{\text{Ti}}$  на поверхности.

Соответствующие атомные структуры и плотности электронных состояний поверхностных атомов Al и Ti в зависимости от концентрации кислорода представлены на рис. 5. Как видно на рис. 5б, при увеличении концентрации кислорода до одного монослоя на поверхности формируется оксидно-подобный слой. Энергия адсорбции второго атома кислорода увеличивается лишь незначительно ( $4.931\text{ эВ/атом}$ ) по сравнению с  $E_{ads}$  первого атома кислорода. Адсорбция второго атома приводит к существенным изменениям локальных ПЭС поверхностных атомов титана и алюминия (рис. 5в, г). Пронализируем, прежде всего, изменения ПЭС атомов титана с увеличением концентрации кислорода на поверхности. На рис. 5в видно, что электронные состояния вблизи энергии Ферми расщепляются, формируя псевдощель в районе от  $-5$  до  $-2.5\text{ эВ}$ . Этот эффект наблюдается и для низколежащих состояний в районе  $-19\text{ эВ}$ . Фактически, с каждым атомом кислорода на поверхности можно соотнести соответствующий пик этих состояний. Поскольку дальнейшее увеличение концентрации кислорода способствует его проникновению в подповерхностные слои, что подтверждают наши предварительные расче-

ты сорбции молекулярного кислорода, были рассчитаны полные энергии нескольких конфигураций с кислородом в подповерхностных слоях. Изученные нами конфигурации отличались позициями атомов кислорода на поверхности и в области между поверхностным и подповерхностным слоями. Такой анализ позволил определить наиболее предпочтительные конфигурации, которые показаны на рис. 5д, е. В результате заполнения кислородом подповерхностных позиций существенно увеличивается число низколежащих состояний, отражающих взаимодействие кислородных  $s$ -орбиталей с  $s$ -,  $d$ -состояниями поверхностного Ti, а также продолжается формирование щели, характерной для металлических оксидов. Отщепление состояний от дна валентной зоны металла ниже  $-2.5\text{ эВ}$  в большей степени обусловлено взаимодействием с  $p$ -орбиталями кислорода и означает формирование новых Ti–O-связей и ослабление металлических Ti–Al-связей на поверхности сплава. Известно, что процесс внедрения кислорода в подповерхностные слои указывает на начальную стадию окисления поверхности. Отметим, что энергия связи подповерхностного атома кислорода на  $0.25\text{ эВ/атом}$  меньше, чем поверхностных атомов в случае покрытия в 1.5 монослоя. Электростатическое взаимодействие приводит к смещению атомов кислорода на поверхности из ямочных позиций (рис. 5д) для данной концентрации кислорода. В этом случае атомы алюминия трехкратно координированы атомами кислорода, как и в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом длина связи Al–O ( $1.82\text{ \AA}$ ) практически такая же, как и в оксиде алюминия. Как видно на рис. 5в, состояния титана при данной степени покрытия кислородом смещаются в сторону высоких энергий и практически не заполнены. С увеличением концентрации кислорода псевдощель также сдвигается к уровню Ферми и полностью формируется для покрытия в два монослоя, когда два из четырех атомов находятся между поверхностным и подповерхностным слоями (рис. 5е). В то же время видно, что на уровне Ферми остаются состояния Ti, указывая на металлический характер поверхности. Аналогичное поведение наблюдается для состояний Al (рис. 5г), однако формирование связей O–Ti идет легче, чем O–Al, на что указывает то обстоятельство, что формирование псевдощели в титановых состояниях наблюдается уже при монослойном покрытии. Поскольку на поверхности (111) сплава TiAl уже при двух монослоях кислорода практически отсутствуют состояния в щели [25], можно сделать вывод о том, что процесс формирования оксидных слоев на поверхности (100) идет сложнее.

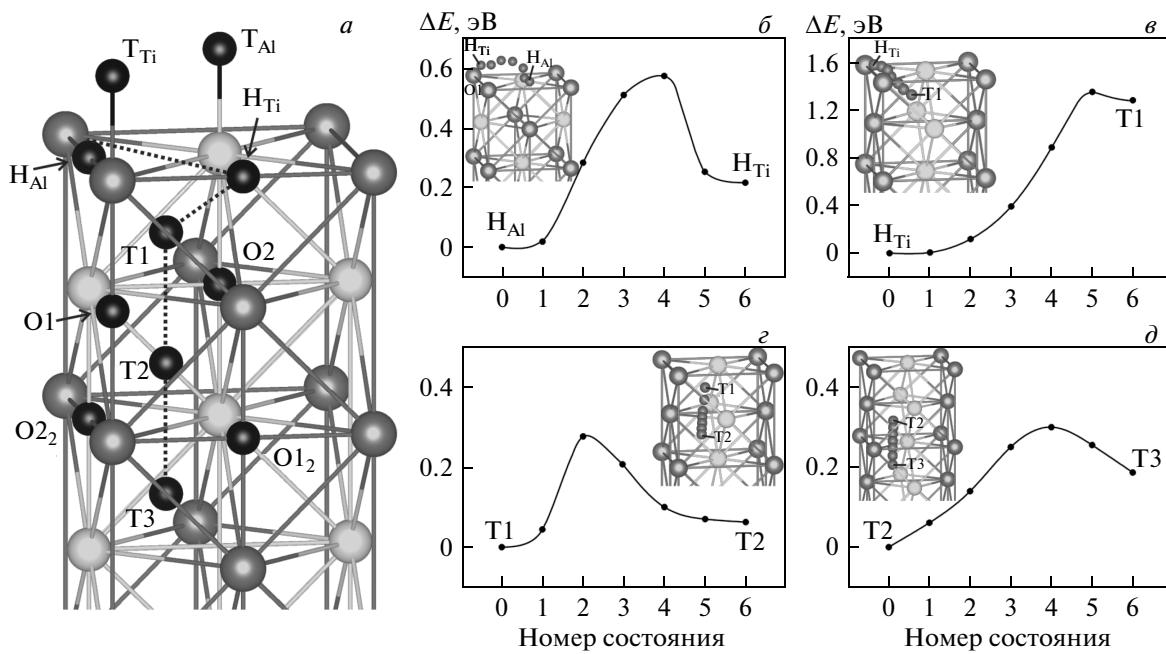


**Рис. 5.** Атомные структуры поверхности (100) сплава TiAl с кислородом от 0.5 до 2 монослоев (*a,b,d,e*), а также изменение локальных ПЭС Ti (*e*) и Al (*g*) при увеличении концентрации кислорода

### 3.5. Диффузия кислорода на поверхности (100) TiAl

Обсудим диффузионные пути для кислорода на поверхности (100) сплава TiAl и в глубь сплава. Рассмотренные позиции для атома кислорода приведены на рис. 6 $a$ . Отметим, что позиции в поверхностном слое даны схематично, поскольку в равновесных положениях атом кислорода находится на конкретных расстояниях (0.25–1.65 Å) от поверхностно-

го слоя. Кроме того, показана лишь часть суперъячейки, использованной для расчета поверхности сплава. Энергетический барьер 0.57 эВ был рассчитан для диффузии кислорода вдоль направления  $H_{Al} \rightarrow H_{Ti}$  в поверхностном слое. Отметим, что это значение лишь на 0.25 эВ выше, чем барьер диффузии водорода на данной поверхности [39]. В то же время энергетический барьер диффузии кислорода в поверхностном слое значительно ниже, чем барьер диффузии в подповерхностный слой (табл. 4).



**Рис. 6.** Схематическое представление позиций кислорода на поверхности (100) сплава TiAl и в подповерхностных слоях (a), а также диффузионные профили вдоль некоторых направлений (б–д). Атомы Ti, Al и O показаны соответственно серыми, светлыми и темными шариками

**Таблица 4.** Значения энергетических барьера диффузии кислорода на поверхности (100) сплава TiAl и в подповерхностных слоях

Диффузионный путь	Значение барьера, эВ	Диффузионный путь	Значение барьера, эВ
H <sub>Al</sub> → H <sub>Ti</sub>	0.57	T <sub>1</sub> → T <sub>2</sub>	0.28
H <sub>Al</sub> → T <sub>1</sub>	1.63	T <sub>2</sub> → O <sub>2</sub>	0.27
H <sub>Ti</sub> → T <sub>1</sub>	1.35	T <sub>2</sub> → O <sub>12</sub>	0.11
T <sub>1</sub> → O <sub>1</sub>	0.32	O <sub>2</sub> → O <sub>12</sub>	1.02
T <sub>1</sub> → O <sub>2</sub>	0.31		
O <sub>1</sub> → O <sub>2</sub>	0.97	O <sub>2</sub> → T <sub>3</sub>	0.12
O <sub>1</sub> → T <sub>2</sub>	1.15	O <sub>12</sub> → T <sub>3</sub>	1.13
O <sub>2</sub> → T <sub>2</sub>	0.09	T <sub>2</sub> → T <sub>3</sub>	0.30

Из табл. 4 следует, что барьеры диффузии кислорода из тетраэдрической (T<sub>1</sub>) в октаэдрические (O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>) позиции малы и различаются несущественно. В то же время диффузия между тетраэдрическими позициями (T<sub>1</sub> → T<sub>2</sub>) энергетически предпочтительней, чем диффузия в октаэдрические позиции подповерхностного слоя. Диффузия кислорода между октаэдрическими позициями подповерхност-

ного слоя и следующего от поверхности слоя менее выгодна, чем на поверхности, и величина барьера возрастает при удалении от поверхности. Значения барьеров также возрастают, если начальная позиция кислорода находилась в обогащенной титаном области, что указывает на предпочтительность формирования связей Ti–O и согласуется с экспериментом [50]. В частности, значение барьера между по-

зициями O1 и T2 равно 1.15 эВ, тогда как соответствующее значение барьера O2 → T2 на порядок меньше. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что оптимальный диффузионный путь атома кислорода с поверхности (100) сплава  $\gamma$ -TiAl в глубь материала будет следующим: H<sub>Al</sub> → H<sub>Ti</sub> → T1 → T2 → T3. Это заключение отличается от вывода, ранее сделанного для диффузии водорода в работе [39], поскольку авторы не рассматривали диффузию между тетраэдрическими позициями.

В заключение отметим, что увеличение размера суперъячейки не отражается на полученных тенденциях и влияет на значения энергетических барьеров в пределах 5–10 %. В частности, энергетический барьер между позициями в поверхностном слое увеличивается с 0.57 эВ до 0.62 эВ, тогда как наименьший барьер O2 → T2 уменьшается от 0.09 эВ до 0.08 эВ.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты расчетов сорбции кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl и на поверхностях (001), (100) и (110) с низкими индексами, выполненных методом псевдопотенциала в плоско-волновом базисе. Показано, что сорбция кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl наиболее предпочтительна в октаэдрической позиции, обогащенной титаном. На поверхности TiAl(001)<sub>Al</sub>, стабильной в пределе высоких концентраций алюминия, кислород предпочитает адсорбироваться в мостиковой позиции B, тогда как ямочная позиция H найдена более предпочтительной для кислорода на TiAl(001)<sub>Ti</sub>. На стехиометрической поверхности (100) сплава TiAl наибольшая энергия адсорбции получена также для ямочной позиции над подповерхностным атомом алюминия. На поверхности (110) сплава TiAl независимо от ее окончания кислород предпочитает адсорбироваться в позиции B1 длинного моста. На примере стехиометрической поверхности (100) обсуждаются изменения структурных и электронных характеристик при адсорбции кислорода, в том числе с повышением его концентрации. Показано, что одного монослоя кислорода на поверхности (100) недостаточно для ее насыщения. Увеличение концентрации кислорода приводит к проникновению кислорода в подповерхностные слои, где он занимает тетраэдрические позиции. Энергия связи подповерхностных атомов кислорода ниже, чем на поверхности. Появление новых связей Ti–O и Al–O сопровождается формированием запрещенной щели и ослаблением металлических связей Ti–Al в сплаве. Расчеты указывают, что формирова-

ние связей Ti–O превалирует над окислением алюминия при увеличении концентрации кислорода. В целом на поверхности (100) возможно формирование смешанных оксидных слоев, что согласуется с экспериментом [6, 7, 13]. Расчеты диффузных путей кислорода с поверхности (100) в объем материала показали, что диффузия на поверхности более предпочтительна, чем в подповерхностные слои. После проникновения кислорода в подповерхностный слой наиболее предпочтительна миграция кислорода по тетрапорам. Энергетические барьеры увеличиваются при диффузии из обогащенных титаном позиций.

Очевидно, что процессы на поверхности сплава  $\gamma$ -TiAl достаточно сложные и должны рассматриваться на разных масштабных уровнях. В данной работе затронут лишь микроскопический аспект взаимодействия кислорода на поверхностях с низкими индексами и в объеме сплава  $\gamma$ -TiAl, при этом не учитываются многие эффекты, в том числе влияние температуры, структурные превращения на поверхности и др. Тем не менее, расчеты *ab initio* позволяют достаточно корректно оценивать энергию сорбции кислорода в объеме и на поверхности и предсказывать микроскопический механизм диффузии газов, информацию о котором трудно получить из эксперимента. В дальнейших исследованиях предполагается учесть влияние структурных дефектов и легирующих металлов и более детально рассмотреть процесс окисления поверхности сплава.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ-Cyberia при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Национального исследовательского Томского государственного университета. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-02-91150а\_ГФЕН и проекта NSFC (№ 513111054).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Takasaki, Y. Furuya, and Y. Taneda, Mat. Sci. Eng. A **239–240**, 265 (1997).
2. K. Hashi, K. Ishikawa, K. Suzuki et al., J. Alloy Comp. **330–332**, 547 (2002).
3. F. H. Froes, C. Suryanarayana, and D. Eliezer, J. Mater. Sci. **27**, 5113 (1992).
4. F. Appel and R. Wagner, Mater. Sci. Eng. R **22**, 187 (1998).

5. F. Appel, J. D. Heaton-Paul, and M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys*, Wiley-VCH, Singapore (2011), p. 762.
6. S. Becker, A. Rahmel, W. J. Quadakkers et al., *Oxid. Met.* **38**, 425 (1992).
7. M. Schmitz-Niederau and M. Schütze, *Oxid. Met.* **52**, 225 (1999).
8. C. Lang and M. Schütze, *Oxid. Met.* **46**, 255 (1996).
9. C. Lang and M. Schütze, *Mater. Corros.* **48**, 13 (1997).
10. J. P. Lin, L. L. Zhao, G. Y. Li et al., *Intermetallics* **19**, 131 (2011).
11. P. K. Datta, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray et al., *Corrosion Materials, ASM Handbook*, ASM International, Materials Park (2005), Vol. 13B, p. 490.
12. M. Goral, L. Swadzba, G. Moskal et al., *Intermetallics* **19**, 744 (2011).
13. K. Przybylski, J. Pražuch, T. Brylewski et al., *Archives of Metallurgy and Materials* **2**, 477 (2013).
14. A. Kiejna and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **63**, 085405 (2001).
15. A. Kiejna and B. I. Lundqvist, *Surf. Sci.* **504**, 1 (2002).
16. M. V. Ganduglia-Pirovano and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **59**, 15533 (1999).
17. K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl et al., *Phys. Rev. B* **65**, 165403 (2002).
18. W. X. Li, C. Stampf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 075407 (2002).
19. V. Blum, L. Hammer, C. Schmidt et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 266102 (2002).
20. A. Y. Lozovoi, A. Alavi, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 610 (2000).
21. S. E. Kulkova, V. E. Egorushkin, S. V. Eremeev et al., *Mater. Sci. Eng. A* **438**, 476 (2006).
22. M. Nolan and S. A. M. Tofail, *Biomaterials* **31**, 3439 (2010).
23. M. Nolan and S. A. M. Tofail, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9742 (2010).
24. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., *Physica B: Condensed Matter* **426**, 118 (2013).
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. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
28. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
29. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
30. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
31. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
32. H. Shi and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **76**, 075327 (2007).
33. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
34. G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995).
35. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
36. S. D. Chebb, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **38**, 12120 (1988).
37. R. R. Zope and Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **68**, 024102 (2003).
38. Е. А. Смирнова, Э. И. Исаев, Ю. Х. Векилов, *ФТТ* **46**, 1345 (2004).
39. J. W. Wang and H. R. Gong, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 6068 (2014).
40. A. Hussain, S. S. Hayat, and M. A. Choudhry, *Physica B* **406**, 1961 (2011).
41. J. Braun and M. Ellner, *Metall. Mater. Trans. A* **32**, 1037 (2001).
42. T. Sikora, G. Hug, M. Jaouen et al., *Phys. Rev. B* **62**, 1726 (2000).
43. J. Zou, C. L. Fu, and M. H. Yoo, *Intermetallics* **3**, 265 (1995).
44. 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).
45. C. L. Fu and M. H. Yoo, *Phil. Mag. Lett.* **62**, 159 (1990).
46. K. Tanaka, *Phil. Mag. Lett.* **73**, 71 (1996).
47. Y. He, R. B. Schwarz, T. Darling et al., *Mat. Sci. Eng. A* **239–240**, 157 (1997).
48. Y. L. Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **65**, 104104 (2002).
49. L. Wang, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 265009 (2011).
50. M. R. Shanabarger, *Appl. Surf. Sci.* **134**, 179 (1998).
51. С. С. Кульков, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **146**, 594 (2014).