

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДА В TiO_2 А. В. Бакулин^{a,b*}, 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, РоссияПоступила в редакцию 16 февраля 2021 г.,
после переработки 16 февраля 2021 г.
Принята к публикации 2 марта 2021 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны энергии образования кислородных вакансий и миграционные барьеры кислорода в TiO_2 со структурой рутила. Получены аналитические выражения для температурных коэффициентов диффузии вдоль двух кристаллографических направлений с использованием метода Лэндмана и рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Показано, что температурный коэффициент диффузии находится в хорошем согласии с экспериментом и с результатами, полученными ранее статистическим методом. Обсуждается влияние примесей на диффузионные свойства кислорода в оксиде.

DOI: 10.31857/S004445102108006X

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в титане и его сплавах при окислении на поверхности образуется пленка диоксида титана со структурой рутила. Добавление алюминия делает процесс окисления более сложным, поскольку алюминий, как и титан, имеет сродство к кислороду и образует оксид со структурой корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако с увеличением содержания титана в сплаве Ti-Al на поверхности формируется пленка диоксида титана, поскольку термодинамические характеристики двух оксидов предполагают большую стабильность интерфейсов с TiO_2 [1]. Наличие вакансий и дефектов в TiO_2 может существенно влиять на перенос кислорода. Ранее в нашей работе [2] была изучена диффузия кислорода в ряду алюминидов титана $\text{TiAl}_3 - \text{TiAl} - \text{Ti}_3\text{Al}$ в рамках статистического подхода [3]. Было показано, что увеличение содержания титана в сплаве ведет к изменению механизма диффузии, при этом диффузия кислорода вдоль оси c становится более предпочтительной, чем вдоль оси a , а температурный коэффициент диффузии существенно уменьшается. Расчеты

коэффициента диффузии, проведенные в $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ [4], с миграционными барьерами, полученными методом *ab initio*, находятся в хорошем согласии с экспериментом [5]. Как и в эксперименте [5], диффузия кислорода вдоль [0001] идет быстрее, чем в перпендикулярном направлении. Рассчитанные значения энергии активации (1.99 эВ и 1.97 эВ) также находятся в согласии с отмеченными выше экспериментальными данными [5]. В работе [6] для расчета температурного коэффициента диффузии в TiAl был адаптирован метод Лэндмана [7, 8], который применялся для изучения диффузии кислорода в титане в работах [9, 10], а также для изучения диффузии водорода в $\gamma\text{-TiAl}$ [11]. Отметим, что практически одновременно с работой [6] были опубликованы еще две работы [12, 13], в которых данный метод использовался для изучения диффузии кислорода в $\gamma\text{-TiAl}$. Несмотря на ряд различий в расчетах, связанных с использованием разного набора позиций внедрения кислорода, и стабильности некоторых позиций, результаты данных работ в целом согласуются между собой. В то же время в [6] было проведено сопоставление значений коэффициента диффузии, рассчитанных с использованием статистического подхода и модели Лэндмана. Было установлено, что в методе Лэндмана учет новых позиций внедрения кислорода и его диффузионных путей ведет к значи-

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

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

тельному повышению диффузии вдоль оси a , тогда как температурный коэффициент диффузии вдоль оси c изменяется в меньшей степени. Анализ вкладов в коэффициент диффузии вдоль двух направлений от разных путей миграции кислорода позволил установить, что повышение коэффициента диффузии вдоль оси a связано с его большей зависимостью от путей с низкими миграционными барьерами. Заметим, что миграционные барьеры кислорода в диоксиде титана рассчитывались в нескольких работах [14, 15], при этом рассматривалась диффузия как нейтральной, так и заряженной вакансии. Однако температурный коэффициент диффузии кислорода в оксиде в данных работах не рассчитывался.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение диффузионных свойств кислорода в диоксиде титана со структурой рутила, в том числе в присутствии дефектов.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры TiO_2 проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [16, 17] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA-PBE [18]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 400 эВ. Оптимизация электронной структуры проводилась до тех пор, пока разница в полных энергиях для двух последующих итераций не достигала 10^{-5} эВ. При расчете электронной структуры оксида интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k -точек $9 \times 9 \times 15$ [19]. Релаксация положений атомов проводилась с использованием метода сопряженных градиентов до достижения сил на атомах не более 0.01 эВ/Å. Равновесные параметры решетки TiO_2 со структурой рутила, полученные в настоящем расчете ($a = 4.611$ Å и $c = 2.956$ Å), отличаются от экспериментальных значений 4.594 Å и 2.959 Å [20] менее чем на 0.4%. Прimitивная ячейка диоксида титана характеризуется пространственной группой $136 (P4_2/mnm)$, при этом атомы титана занимают позиции Вайкоффа (Wyckoff positions) $2a$, а атомы кислорода — $4f$.

Для оценки диффузионных барьеров кислорода в TiO_2 применялся метод подталкивающих упругих связей с восходящими изображениями (CI-NEB) [21]. Начальное положение пяти изображений вдоль диффузионного пути задавалось путем линейной интерполяции между начальным и конечным поло-

жением диффундирующего атома. При последующей одновременной релаксации всех пяти изображений каждый атом считался упруго связанным с таким же атомом в соседних изображениях. Для нахождения седловой точки использовался алгоритм сопряженных градиентов, при этом учитывались дополнительные подталкивающие силы, ориентированные вдоль пути диффузии. Необходимым критерием нахождения седловой точки является обращение в нуль касательных сил, действующих на диффундирующий атом в этой точке. Считалось, что седловая точка обнаружена, если эта сила не превышала 10^{-3} эВ/Å. Тестовые расчеты показали, что миграционные барьеры практически не изменяются при увеличении энергии обрезания плоских волн от 400 эВ до 550 эВ. Оценка миграционных барьеров кислорода проводилась в суперячейке ($2 \times 2 \times 3$). Заметим, что увеличение размера ячейки незначительно отражается на энергетических барьерах примерно 0.05–0.10 эВ.

Влияние примеси на энергию образования кислородной вакансии (E^f) оценивалось следующим образом:

$$\Delta E^f = (E_{\text{Ti}_{23}\text{XO}_{47}} - E_{\text{Ti}_{23}\text{XO}_{48}}) - (E_{\text{Ti}_{24}\text{O}_{47}} - E_{\text{Ti}_{24}\text{O}_{48}}), \quad (1)$$

где $E_{\text{Ti}_{23}\text{XO}_{47}}$ ($E_{\text{Ti}_{24}\text{O}_{47}}$) и $E_{\text{Ti}_{23}\text{XO}_{48}}$ ($E_{\text{Ti}_{24}\text{O}_{48}}$) — полные энергии легированного (нелегированного) оксида соответственно с O-вакансией и без нее.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Температурный коэффициент диффузии кислорода в TiO_2

На рис. 1 приведена атомная структура диоксида титана и положение примеси, а также показаны миграционные пути вакансии кислорода. Рассчитанные значения миграционных барьеров для путей A и C равны 1.17 эВ и 2.12 эВ, что находится в хорошем согласии с результатами ранних расчетов 1.2 эВ и 2.1 эВ [14], тогда как для пути B разница в значении барьера составляет 0.3 эВ (1.20 эВ и 0.90 эВ [14]). Энергия образования кислородной вакансии в TiO_2 равна 4.28 эВ, что находится в хорошем согласии со значением 4.30 эВ [22]. Имеются две позиции вакансии вблизи примеси X (рис. 1). Небольшая разница в E^f была получена в случае элементов $3d$ – $4d$ -периодов и IIIA–IVA-групп (рис. 1б), но она более существенна для $5d$ элементов. Видно, что Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Re увеличивают энергию образования

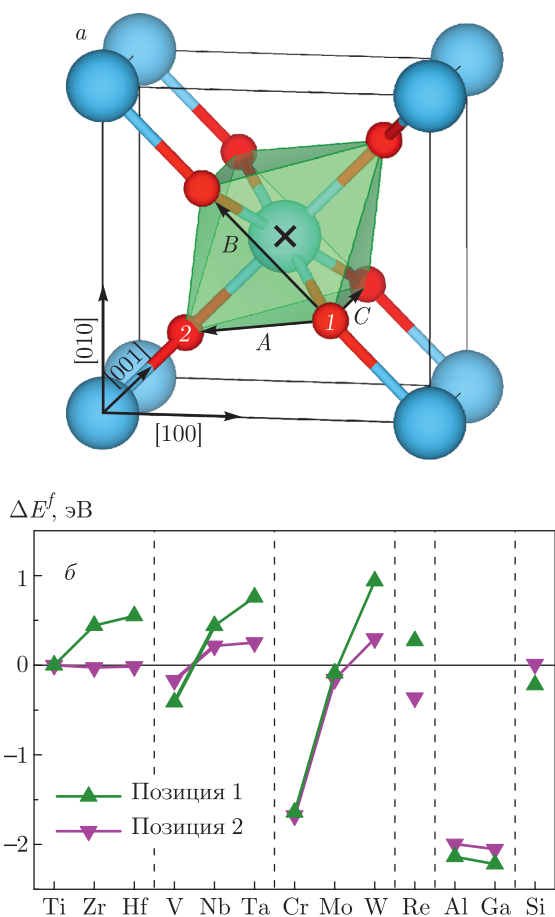


Рис. 1. (В цвете онлайн) Атомная структура TiO₂ (а): миграционные пути показаны стрелками, положение примеси — крестом, а кислородных вакансий — цифрами; изменение энергии образования О-вакансии в оксиде (б)

О-вакансии. Известно, что примеси, увеличивающие E^f , ведут к понижению концентрации кислородных вакансий в оксиде и могут препятствовать диффузии кислорода из оксида в сплав. В то же время влияние примесей на миграционные барьеры кислорода в оксиде более сложное [23]. Только изоэлектронные титану элементы (Hf и Zr), а также Mo увеличивают миграционные барьеры.

Расчет температурного коэффициента диффузии является нетривиальной задачей. В литературе в основном рассматривается диффузия кислорода по междоузельному механизму, однако в оксидах диффузия кислорода может проходить по вакансионному механизму. Для оценки температурного коэффициента диффузии кислорода в TiO₂ в рамках вакансионного механизма использовался метод Лэндмана [7, 8]. В данном методе с помощью преобразования Лапласа матрицы плотности времени ожида-

ния, $\tilde{\psi}(u)$, и фурье-образа матрицы смещений, $\tilde{p}(\mathbf{k})$, строится матрица-пропагатор:

$$R(\mathbf{k}, u) = E - \tilde{p}(\mathbf{k}) \circ \tilde{\psi}(u), \quad (2)$$

где символом \circ обозначено поэлементное произведение матриц, а E — единичная матрица.

Коэффициент диффузии D в направлении \mathbf{k}_r рассчитывается по следующей формуле:

$$D_r = \frac{1}{2} \lim_{\substack{\mathbf{k} \rightarrow 0 \\ u \rightarrow 0}} \left[\left(\frac{\partial \det R}{\partial u} \right)^{-1} \frac{\delta^2 \det R}{\delta \mathbf{k}_r^2} \right]. \quad (3)$$

В случае диффузии в рамках вакансионного механизма коэффициент диффузии необходимо дополнительно умножать на концентрацию вакансий. В нелегированном оксиде матрицы $\tilde{\psi}(u)$ и $\tilde{p}(\mathbf{k})$ имеют размерность 4×4 , поскольку рассматривается только вакансионный механизм диффузии по 4f-позициям Вайкоффа. С учетом обозначения перескоков между ближайшими позициями кислорода (рис. 1а) изображение матрицы плотности времени ожидания будет иметь следующий вид:

$$\tilde{\psi}(u) = \begin{pmatrix} \frac{2\Gamma_C}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{\Gamma_B}{K} \\ \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{2\Gamma_C}{K} & \frac{\Gamma_B}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} \\ \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{\Gamma_B}{K} & \frac{2\Gamma_C}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} \\ \frac{\Gamma_B}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{4\Gamma_A}{K} & \frac{2\Gamma_C}{K} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $K = 8\Gamma_A + \Gamma_B + 2\Gamma_C + u$, а частоты перескоков Γ_i оценивались как

$$\Gamma_i = \sqrt{\frac{E_i^m}{2md_i^2}} \exp\left(-\frac{E_i^m}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где E_i^m — энергия миграции кислорода вдоль пути i ($i = A, B$ или C), m — масса атома кислорода $2.66 \cdot 10^{-26}$ кг, d_i — длина пути миграции i , k_B — постоянная Больцмана, а T — температура.

Фурье-образ матрицы смещений строится следующим образом:

$$\tilde{p}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}
 A_{11} &= A_{22} = A_{33} = A_{44} = \frac{1}{2}(e^{il_3k_3} + e^{-il_3k_3}), \\
 A_{12} &= \frac{1}{4}(1 + e^{-il_3k_3} + e^{il_2k_2} + e^{il_2k_2 - il_3k_3}), \\
 A_{13} &= \frac{1}{4}(1 + e^{-il_3k_3} + e^{il_1k_1} + e^{il_1k_1 - il_3k_3}), \\
 A_{23} &= e^{il_1k_1 - il_2k_2}, \\
 A_{14} &= 1, \\
 A_{24} &= \frac{1}{4}(1 + e^{il_3k_3} + e^{il_1k_1} + e^{il_1k_1 + il_3k_3}), \\
 A_{34} &= \frac{1}{4}(1 + e^{il_3k_3} + e^{il_2k_2} + e^{il_2k_2 + il_3k_3}).
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Остальные компоненты матрицы $\tilde{p}(\mathbf{k})$ могут быть найдены из соотношения $\tilde{p}_{ij}(\mathbf{k}) = \tilde{p}_{ji}^*(\mathbf{k})$, где звездочка означает комплексное сопряжение. Компоненты вектора $\mathbf{k} - k_1, k_2, k_3$ — соответствуют его проекциям на кристаллографические направления [100], [010] и [001], поэтому $l_1 = l_2 = a$ и $l_3 = c$, где a и c — параметры решетки оксида. Таким образом, без учета концентрации вакансий коэффициенты диффузии кислорода вдоль осей a и c в методе Лэндмана описываются следующими формулами:

$$D'_a = a^2 \frac{\Gamma_A(2\Gamma_A + \Gamma_B)}{4\Gamma_A + \Gamma_B}, \tag{8}$$

$$D'_c = c^2(\Gamma_A + \Gamma_C), \tag{9}$$

где Γ_i — частота перескока атома кислорода вдоль пути i (5).

Коэффициенты диффузии кислорода в TiO_2 вдоль двух кристаллографических направлений, рассчитанные методом Лэндмана, приведены на рис. 2а. Здесь же представлены результаты статистического подхода [23]. Видно, что оба метода дают близкие результаты, при этом энергия активации диффузии вдоль обоих кристаллографических направлений равна 1.18 эВ в методе Лэндмана и 1.17 эВ в статистическом подходе.

3.2. Влияние концентрации вакансий на коэффициент диффузии

Для оценки концентрации кислородных вакансий использовался подход, описанный в работе [27]. В рамках данного подхода концентрация вакансий зависит от парциального давления кислорода, температуры, заряда вакансии и энергии Ферми. Ниже приводятся результаты, полученные для фиксированного парциального давления O_2 ($\ln(P(\text{O}_2)/P^0) = -20$). Рассчитанные коэффициенты диффузии

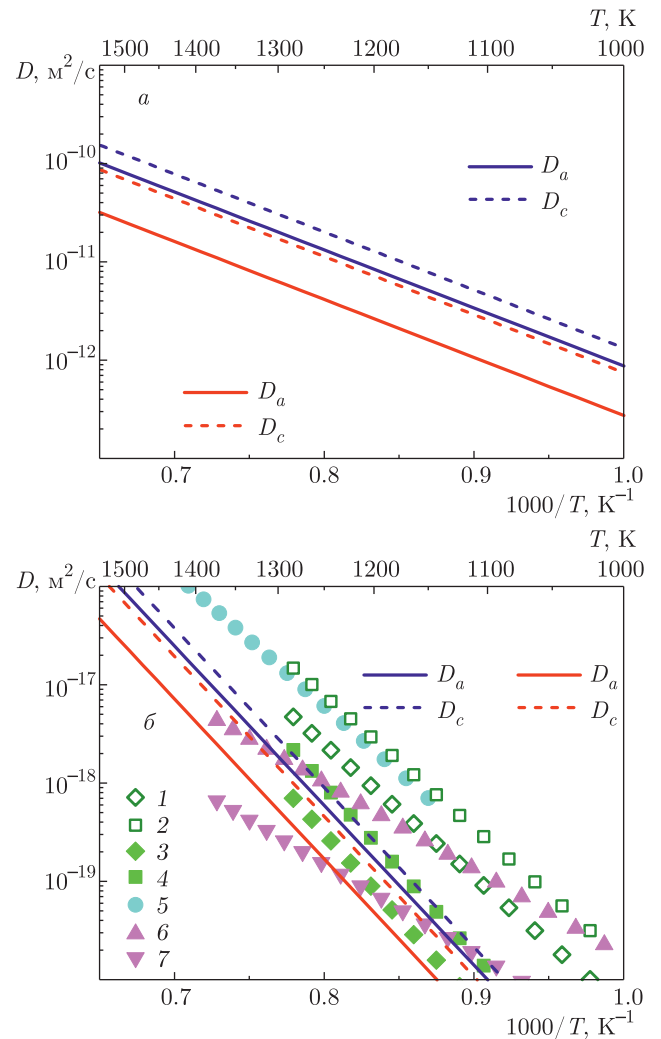


Рис. 2. (В цвете онлайн) Коэффициенты диффузии D_a и D_c в TiO_2 , рассчитанные методом Лэндмана (сплошные и штриховые красные линии), в сопоставлении с результатами, полученными в рамках статистического подхода (сплошные и штриховые синие линии), без учета концентрации О-вакансий (а), а также с учетом концентрации О-вакансий в сравнении с экспериментальными данными (б): 1 — [24] быстрый механизм D_a , 2 — [24] быстрый механизм D_c , 3 — [24] медленный механизм D_a , 4 — [24] медленный механизм D_c , 5 — [25], 6 — [26] природный рутил, 7 — [26] синтезированный рутил

вдоль осей a и c в оксиде с учетом концентрации О-вакансий представлены на рис. 2б. Видно, что теоретические коэффициенты диффузии находятся в хорошем согласии с экспериментом [24] для медленного диффузионного механизма, но они меньше экспериментальных значений из работы [25]. Последние находятся в хорошем согласии с результатами работы [24] для быстрого диффузионного механиз-

ма. Отметим, что экспериментальные результаты, полученные для природного и синтетического рутила [26], отличаются от результатов [24, 25] наклоном кривых. Понижение энергии активации кислородной диффузии авторы [26] связывают с отжигом рутила в воде при высоких температурах. Отметим, что диффузия кислорода в рамках междоузельного механизма изучалась в работе [28], при этом рассматривалась миграция дважды ионизированного атома кислорода. Интересно, что диффузивность O^{2-} -иона удовлетворительно согласуется с результатами [24] для быстрого диффузионного механизма. Это позволяет предположить, что медленный и быстрый механизмы диффузии соответствуют вакансионному и междоузельному.

Согласно настоящим расчетам коэффициенты диффузии кислорода в TiO_2 вдоль осей a и c в методе Лэндмана описываются следующими формулами:

$$D_a = 0.178 \cdot 10^{-6} \exp(-3.23/k_B T) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (10)$$

$$D_c = 0.484 \cdot 10^{-6} \exp(-3.23/k_B T) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (11)$$

где k_B — постоянная Больцмана, а T — температура.

В статистическом подходе эти коэффициенты равны

$$D_a = 5.68 \cdot 10^{-6} \exp(-3.22/k_B T) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (12)$$

$$D_c = 8.63 \cdot 10^{-6} \exp(-3.22/k_B T) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (13)$$

Коэффициент анизотропии диффузии D_c/D_a в методе Лэндмана (2.7) существенно выше, чем в статистическом подходе (1.5), и удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением 3.1 для медленного механизма диффузии [24].

3.3. Влияние примеси на коэффициент диффузии

Для учета влияния примеси в методе Лэндмана необходимо увеличивать ячейки, чтобы достичь нужной концентрации примеси, что увеличивает размерность матриц $\tilde{\psi}(u)$ и $\tilde{p}(\mathbf{k})$ и усложняет получение аналитических выражений для D . В этой связи использование статистического метода является более удобным для оценки влияния примесей на температурный коэффициент диффузии. В данном подходе необходимо принять во внимание вероятность того, что О-вакансия и атом примеси находятся в первых соседях. Она пропорциональна концентрации вакансий и примесей. Наиболее простой

способ учесть наличие примесей заключается в использовании в расчетах средневзвешенных значений энергий образования вакансии и миграции:

$$E^f = \frac{2}{3} \left[c_{imp} E_{dop}^f(1) + (1 - c_{imp}) E_{undop}^f \right] + \frac{1}{3} \left[c_{imp} E_{dop}^f(2) + (1 - c_{imp}) E_{undop}^f \right], \quad (14)$$

$$E^m(A) = c_{imp} \left[\frac{1}{2} E_{dop}^m(A) + \frac{1}{2} E_{undop}^m(A) \right] + (1 - c_{imp}) E_{undop}^m(A),$$

$$E^m(B) = c_{imp} E_{dop}^m(B) + (1 - c_{imp}) E_{undop}^m(B), \quad (15)$$

$$E^m(C) = c_{imp} \left[\frac{1}{2} E_{dop}^m(C) + \frac{1}{2} E_{undop}^m(C) \right] + (1 - c_{imp}) E_{undop}^m(C),$$

где $E_{dop}^f(1)$ и $E_{dop}^f(2)$ — энергии образования вакансии кислорода в легированном TiO_2 в позиции 1 и 2 (рис. 1а), E_{undop}^f — энергия образования О-вакансии в нелегированном оксиде, $E_{dop}^m(A)$, $E_{dop}^m(B)$, $E_{dop}^m(C)$ и $E_{undop}^m(A)$, $E_{undop}^m(B)$, $E_{undop}^m(C)$ — энергии миграции кислорода в легированном и нелегированном TiO_2 соответственно вдоль путей A , B и C , c_{imp} — концентрация примеси. Множители $2/3$ и $1/3$ в формуле (14) отражают тот факт, что вблизи примеси находится в два раза больше позиций 1, чем позиций 2. Множитель $1/2$ в выражениях (15) для энергии миграции кислорода вдоль путей A и C обусловлен возможностью диффузии вблизи или вдали от примесного атома, причем число путей этих двух типов одинаково. В то же время перескок вдоль пути B всегда проходит вблизи примеси.

Результаты расчета влияния концентрации примеси на примере Cr и Nb на температурный коэффициент диффузии в TiO_2 представлены на рис. 3а. Отметим, что приводятся результаты, полученные для диффузии кислорода в поликристаллическом легированном диоксиде титана. Коэффициент диффузии вычислялся как среднее геометрическое от коэффициентов диффузии вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Видно, что на логарифмической шкале зависимость коэффициента диффузии от примеси описывается линейным законом, что указывает на экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии от концентрации примеси. Нами были рассмотрены примеси, которые наиболее часто упоминаются в экспериментальных работах по изучению коррозионной стойкости легированного сплава $TiAl$. На рис. 3б приведены коэффициенты диффузии кислорода в легированном

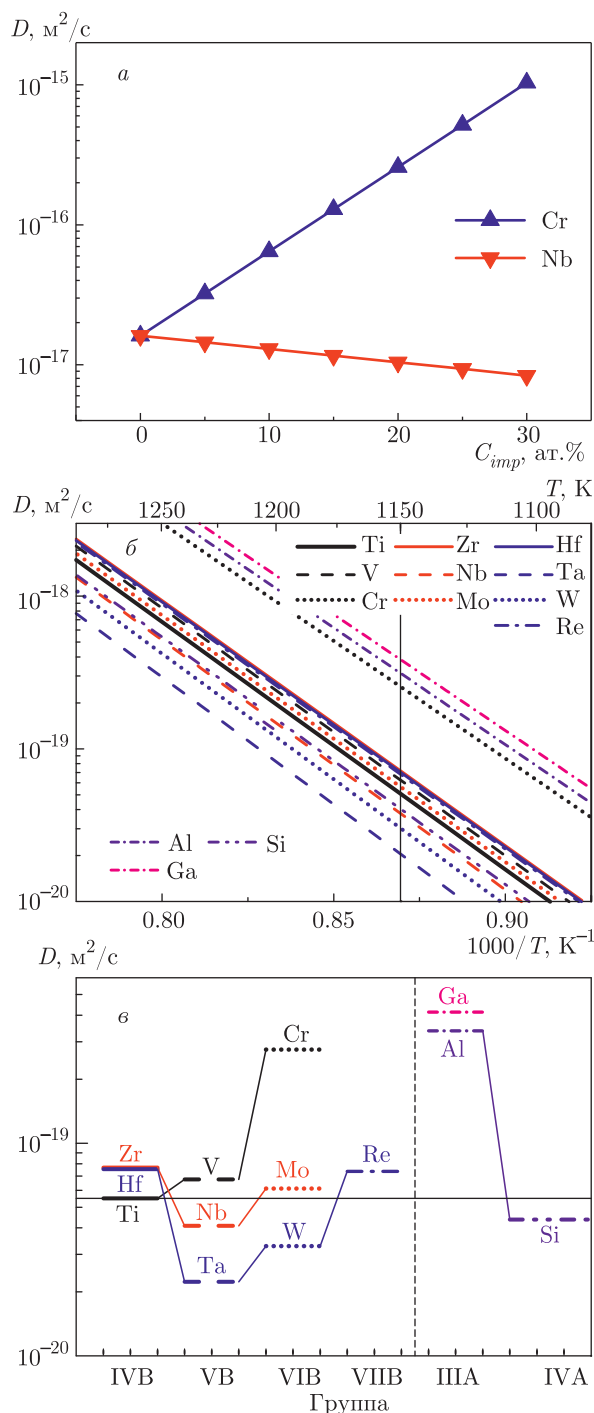


Рис. 3. (В цвете онлайн) Влияние концентрации примеси замещения (Cr и Nb) на коэффициент диффузии кислорода в поликристаллическом TiO_2 (а); теоретический температурный коэффициент диффузии кислорода в легированном оксиде для концентрации примеси, равной 10 ат. % (б); то же при температуре 1150 K (в)

TiO_2 как функция обратной температуры. Для наглядности на рис. 3в представлены значения коэффициента диффузии при температуре 1150 K, которая показана на рис. 3б вертикальной линией. Видно, что Nb, Ta, W и Si приводят к уменьшению кислородной диффузивности, тогда как Al, Ga и Cr, напротив, способствуют повышению диффузии кислорода. Негативный эффект Cr на коррозионную стойкость $TiAl$ и, наоборот, положительный эффект Nb, W и Si был неоднократно подтвержден экспериментально, например, в работах [29,30] и ссылках к ним.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн рассчитаны энергии образования кислородной вакансии и миграционные барьеры кислорода в легированном и нелегированном TiO_2 со структурой рутила. Показано, что легирование оксида Zr, Hf, Nb, Ta и W ведет к увеличению энергии образования кислородных вакансий, тогда как влияние Re неоднозначно и зависит от позиции вакансии вблизи примеси. В рамках метода Лэндмана получены аналитические выражения для температурного коэффициента диффузии вдоль двух кристаллографических направлений. Показано, что диффузия кислорода вдоль оси c идет быстрее, чем вдоль a . В целом результаты расчета коэффициентов диффузии вдоль двух осей согласуются с полученными в рамках статистического подхода, а также с экспериментом [24] для медленного механизма диффузии. Впервые изучено влияние ряда примесей переходных металлов и элементов IIIA и IVA групп на температурный коэффициент диффузии кислорода в диоксиде титана. Показано, что Nb, Ta, W и Si способствуют уменьшению кислородной диффузивности в оксиде. Положительный эффект данных примесей на коррозионную стойкость сплава $TiAl$ находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными. В целом температурный коэффициент диффузии кислорода в нелегированном TiO_2 ниже на 7–10 порядков в зависимости от температуры, чем соответствующий в сплаве $TiAl$ [6]. Таким образом, метод Лэндмана и статистический подход в сочетании с методами в рамках теории функционала электронной плотности и теории переходного состояния являются полезным инструментом для решения задач, связанных с диффузией кислорода как в оксидах, так и в сплавах.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН (FWRW-2019-0031). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
2. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, and S. S. Kulkov, *Latv. J. Phys. Tech. Scil.* **6**, 20 (2018).
3. Y. A. Bertin, J. Parisot, and J. L. Gacougnolle, *J. Less Common Met.* **69**, 121 (1980).
4. А. М. Латышев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова и др., *ЖЭТФ* **150**, 1140 (2016).
5. Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino et al., *Phil. Mag.* **88**, 2991 (2008).
6. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **157**, 688 (2020).
7. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6207 (1979).
8. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6220 (1979).
9. H. H. Wu and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045504 (2011).
10. H. Wu, *Oxygen Diffusion Through Titanium and Other HCP Metals*, University of Illinois, Urbana, Illinois (2013).
11. D. Connétable, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 12215 (2019).
12. E. Epifano and G. Hug, *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109475 (2020).
13. D. Connétable, A. Prillieux, C. Thenot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 175702 (2020).
14. L. Zhu, Q. M. Hu, R. Yang et al. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24201 (2012).
15. H. Iddir, S. Ögüt, P. Zapol et al., *Phys. Rev. B* **75**, 073203 (2007).
16. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
17. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
18. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
20. S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971).
21. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
22. F. P. Ping, Q. M. Hu, A. V. Bakulin et al., *Intermetallics* **68**, 57 (2016).
23. А. В. Бакулин, В. М. Елфимов, Е. В. Матискина et al., *AIP Conf. Proc.* **2310**, 020026 (2020).
24. D. K. Moore, D. J. Cherniak, and E. B. Watson, *Am. Mineral.* **83**, 700 (1998).
25. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlman, in *Introduction to Ceramic*, John Wiley & Sons, New York (1976), p. 217.
26. P. F. Dennis and R. Freer, *J. Mater. Sci.* **28**, 4804 (1993).
27. J. He, M. W. Finnis, E. C. Dickey et al., *Adv. Sci. Tech.* **45**, 1 (2006).
28. H. Jeong, E. G. Seebauer, and E. Ertekin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 17448 (2018).
29. Y. Shida and H. Anada, *Oxid. Met.* **45**, 197 (1996).
30. J. Dai, J. Zhu, C. Chen et al., *J. Alloys Comp.* **685**, 784 (2016).