



Ab initio изучение адсорбции атомов W, N и O на поверхности TiB₂(0001)

Д.К. Фам

Донской Государственный Технический Университет

Аннотация: Используя расчеты из первых принципов, мы систематически исследовали адсорбцию вольфрама на поверхности (0001) TiB₂, ограниченной титаном. Здесь рассмотрена модель, в которой атомная структура двух поверхностных слоев содержит неупорядоченные вакансии атомов титана и бора. В рамках теории функционала плотности изучены локальные атомные структуры поверхностей R/TiB₂(0001) (где R = W, N, O) адсорбционных моделей и электронные свойства. Впервые установлены длины связи и энергия адсорбции для разных реконструкций атомной поверхности систем R/TiB₂(0001). Выполнены оценки эффективных зарядов на атоме вольфрама (N и O) и атомах ближайшего окружения в изученных реконструкциях.

Ключевые слова: диборид титана, адсорбция, атомная структура, электронная структура, эффективный заряд, лазерное легирование

Введение

Диборид титана (TiB₂) является чрезвычайно твердой керамикой (25 ГПа), которая обладает отличной теплопроводностью, устойчивостью к окислению и высокой стойкостью к механической эрозии [1]. Такие свойства TiB₂ открывают широкую область его применения, в частности, высокотемпературные конструкционные материалы, режущие инструменты, электроды для наплавки металла и ремонта изношенных деталей [2, 3]. Тонкие пленки TiB₂ могут быть использованы в качестве покрытия для обеспечения износостойкости и коррозионной стойкости для основы деталей [3]. Несмотря на отмеченные выше достоинства TiB₂ имеет один недостаток, обусловленной его хрупкостью [1, 4]. Поэтому для повышения функциональных свойств и применений в состав композита на основе TiB₂ добавляют металлические и неметаллические компоненты [2]. Изучена роль отмеченных компонент на структуру и механические свойства TiB₂. Однако эффекты адсорбции вольфрама на нестехиометрических ультратонких слоях диборида титана, контролирующие термодинамические и электронные



свойства системы типа $W/Ti_xB_2(0001)$, еще не изучены. Улучшение механических свойств поверхностного слоя материала может быть достигнуто структурированием поверхности в результате обработки лазерным излучением [4, 5]. В нашем случае процесс структурирования включает лазерное поверхностное легирование вольфрамом. Воздействие лазерной плазмы осуществляется на воздухе, поэтому на поверхности TiB_2 могут наблюдаться сопутствующие процессы хемосорбции азота и кислорода. Из первых принципов изучены адсорбция атомов W , N O на полярной поверхности $Ti_xB_{2-y}(0001)$, содержащей в поверхностных слоях вакансии атомов Ti и B . Выполнены расчеты энергии адсорбции, структурных, и электронных свойств нестехиометрических атомных систем $R/Ti_xB_{2-y}(0001)$ ($R = W, N, O$).

Модель и метод

Теоретическая модель изучаемой системы $R/Ti_xB(0001)$ ($R = W, N, O$) построена по схеме трехпериодической пластины. Была построена расчетная суперячейка $TiB_2(0001)$ с 5 бислоями и размерами элементарной ячейки $(2 \times 2) TiB_2$ в плоскости (0001) . Рассчитанные параметры решетки хорошо согласующиеся с экспериментом [6]. Вакуумная щель выбиралась шириной 15 \AA , что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении $[0001]$. На рис. 1a,b приведен фрагмент пластины $TiB_2(0001)$ и на рис. 1c указаны возможные положения атома адсорбата. Все расчеты были выполнены на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [7]. Для обменно-корреляционной энергии были использованы функционалы в форме PBE в рамках приближения (GGA). Для плоских волн, использованных в разложении псевдодолновых функций, энергия обрезания составляла $30 R_y$. Энергия обрезания плотности заряда составляла $300 R_y$.

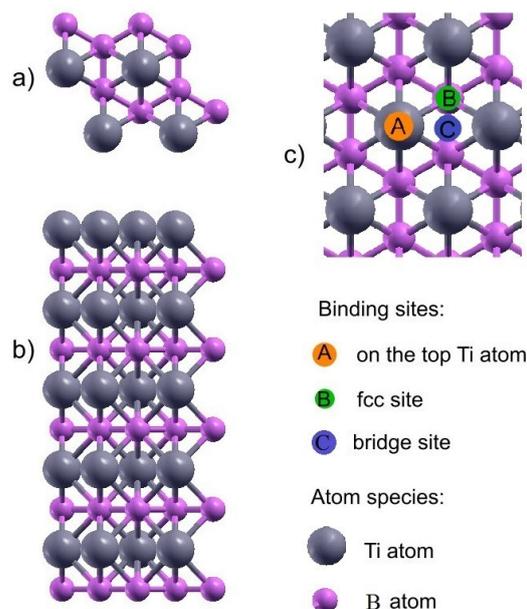


Рис.1. Расчетная модель поверхности $TiB_2(0001)$ (а – вид сверху, б – вид сбоку) и (с) связывающие позиции атома W (N, O) на поверхности (0001) TiB_2

При расчете всех поверхностей была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака с плоской сеткой размерностью $5 \times 5 \times 1$. Была достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-6} Рид/яч. Для описания взаимодействия валентных электронов с остовом мы использовали ультрамягкие псевдопотенциалы в параметризации Вандербиля. Энергия адсорбции атома вольфрама в системе $R/TiB_2(0001)$ определялась аналогично работам [7]: $E_{ads} = E_{tot} - E_{ref} - E_W$, где E_{tot} - полная энергия системы $R/TiB_2(0001)$ ($R = W, N, O$), E_{ref} - полная энергия релаксированной поверхности без адсорбата, и E_W - энергия изолированного атома вольфрама (азота, кислорода). На основе анализа заселённости по Левдину [5] определялись эффективные заряды на атоме вольфрама (азота, кислорода) и ближайших к нему поверхностных атомах титана и бора для четырех адсорбционных моделей $R/TiB_2(0001)$ и $R/Ti_xB_2(0001)$.



Атомная структура R/TiB₂(0001) (R = W, N, O)

Для изучения адсорбции атома W (N, O) на поверхности диборида титана 2D R/TiB₂(0001) (R = W, N, O) была проведена релаксация верхних двух двойных атомных слоев (Ti, B) пластины диборида титана с адсорбатом. Первоначально атом W (N, O) помещался на расстоянии 2 Å от поверхности TiB₂(0001). Нижние двойные слои (Ti, B) системы R/TiB₂(0001) (R = W, N, O) были «заморожены». Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил действующих в системе не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Атомная структура пятислойной пластины с адсорбатом для различных конфигураций после релаксации, представлена на рис. 2. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атома W (N, O) и атомов верхних слоев диборида титана. Атомная структура четырех различных конфигураций W/TiB₂(0001) после релаксации представлена в сопоставлении с неадсорбированной системой на рис. 2. Определены длины связи между атомом W и атомами ближайшего окружения пластины TiB₂(0001), которые приведены в табл. 2. Тестовый расчет атомной структуры TiB₂(0001), не искаженный адсорбцией атома W, показал, что длина B-B-связи составила $d_{B-B} = 1,749$ Å, что хорошо согласуется с данными DFT расчетов $d_{B-B} = 1,747$ Å [8]. Максимальная деформация длины Ti-B-связи поверхностного слоя наблюдается для связывающей позиции A и составляет 2,9 % относительно длины связи для чистой поверхности 2D TiB₂(0001). Для позиции A характерна наименьшая дистанция между W и атомом Ti ($d_{W-Ti} = 2,19$ Å), которая соизмерима с Ti-B-связью в тонкой пленке 2D TiB₂(0001) (см. табл. 2). В позиции A ближайший к W атом Ti сместился вниз в направлении [0001] относительно усредненной поверхности верхнего слоя на величину 0,13 Å (см. рис. 2b). Природа данного смещения может быть связана с наличием переноса заряда между атомами Ti, W и B, что будет показано ниже.

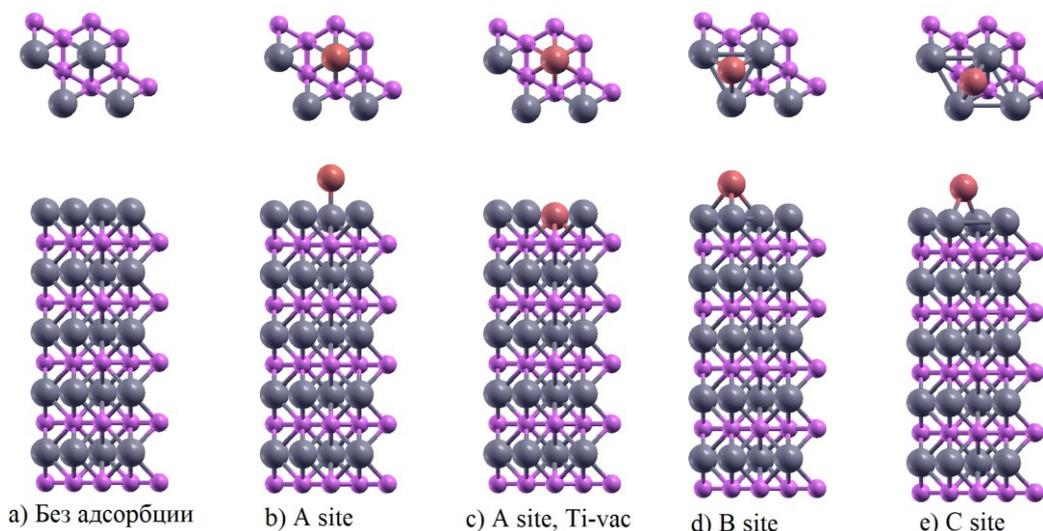


Рис. 2. Суперячейки адсорбционной модели системы $W/TiB_2(0001)$ после релаксации (виды сверху и сбоку). Атомы титана серые, бора – розовые, вольфрама – оранжевые шары

Согласно [11], атомные радиусы Ti и W равны $1,76 \text{ \AA}$ и $1,93 \text{ \AA}$ соответственно и следует ожидать установление прочной связи адсорбата W с поверхностью $TiB_2(0001)$. Для позиций B и C наблюдается удаление адсорбата W от поверхности более чем на 10 % относительно позиции A (см. табл. 2). Хорошее совпадение длины связи d_{B-B} для идеальной поверхности с данными работы [10] указывает на адекватность рассматриваемой здесь атомной структуры. Результаты релаксации адсорбционной модели $W/Ti_xB_2(0001)$ приведены на рис. 2с. Анализ рис. 2с показывает, что, при наличии одной вакансии в самом верхнем слое титана, атомы вольфрама способны замещать эту позицию, образуя W-B-связи длиной $d_{W-B} = 2,28 \text{ \AA}$ с шестью атомами бора. Длина связи W-Ti-связи с шестью поверхностными атомами титана составляет $d_{W-Ti} = 3,03 \text{ \AA}$ и с чем можно связывать ненасыщенность этой связи. Аналогично изучена атомная структура пяти различных конфигураций системы $N/TiB_2(0001)$. Длины связи между атомарным азотом и атомами ближайшего окружения пластины диборида титана, которые приведены в табл. 2.



Таблица 2. Длины связи Ti-R, B-R, Ti-B и B-B для связывающих позиций атома адсорбата R на поверхности TiB₂(0001) пластин после релаксации

Phase	Длина связи, Å	TiB ₂	Положение адсорбата на TiB ₂ (0001)				
			A	B	C	A, Ti _{vac}	D, B _{vac}
W/TiB ₂	Ti-W	-	2.187	2.507	2.402	3.031	-
	Ti-B	2.332	2.265	2.332	2.326	-	-
	W-B	-	-	-	-	2.282	-
	B-B	1.749 1.747 [10]	1.767	1.756	1.757	1.756	-
N/TiB ₂	Ti-N	-	1.732 2,129[12]	1.938	1.855	3.166	2.344
	Ti-B	2.332	2.313	2.371	2.348	2.339	2.335
	B-N	-	3.681	2.731	2.960	3.026	1.754
O/TiB ₂	Ti-O	-	1.702 1.68 [13]	1.967	1.881	3.201	2.315
	Ti-B	2.332	2.391	2.351	2.346	2.326	2.381
	B-O	-	-	2.761	2.981	3.103	1.873

Для связывающей позиции А имеет место деформация сжатия длины Ti-B-связи поверхностного слоя, которая составляет 0,8 % относительно длины связи для чистой поверхности 2D TiB₂(0001). Для позиции А характерна наименьшая дистанция между адсорбатом N и поверхностным атомом Ti ($d_{N-Ti} = 1,73 \text{ Å}$), которая в 1,35 раза меньше Ti-B-связи в тонкой пленке 2D TiB₂(0001) (см. табл. 2). Сопоставление длины связи $d_{N-Ti} = 1,73 \text{ Å}$ в системе N/TiB₂(0001) с аналогичной длиной связи $d_{N-Ti} = 2,129 [14]$ в кристалле TiN позволяет предположить установление прочной связи ковалентного типа между адсорбатом N и поверхностным атомом Ti. В позиции fcc атом азота образует три Ti-N-связи длиной $d_{Ti-N} = 1,94 \text{ Å}$. В конфигурации C азот образует две Ti-N-связи длиной $d_{Ti-N} = 1,86 \text{ Å}$, занимая позицию мост. Следует отметить, что для позиций B и C длина связи между атомами азота и титана на 12% и 7 % соответственно больше, чем в позиции



А. Однако, эти длины связи d_{N-Ti} оказываются меньше, чем в кристалле TiN, поэтому могут обуславливать возникновение прочных химических связей. Таким образом, рассмотренные три связывающие позиции могут выступать в качестве центров нуклеации кристаллической фазы TiN на ранней стадии, что косвенно подтверждается опытом нанесения тонких пленок нитрида титана [15]. При наличии вакансии титана атом N образует длину химической связи $d_{N-Ti} = 3,17 \text{ \AA}$. В случае вакансии бора атом азота занимает положение вакансии и тогда длина N-Ti-связи увеличивается до $d_{N-Ti} = 2,34 \text{ \AA}$. Атомная структура пяти конфигураций O/TiB₂(0001) после релаксации изучена здесь (см. табл. 2). Для позиции А имеет место деформация растяжения длины Ti-B-связи поверхностного слоя, которая составляет 2,5 % относительно длины связи для чистой поверхности 2D TiB₂(0001). Для позиции А характерна наименьшая дистанция между O и поверхностным атомом Ti ($d_{O-Ti} = 1,70 \text{ \AA}$) по сравнению с адсорбированными N и W на 1,8 % и 28,5 % соответственно. При длине связи $d_{O-Ti} = 1,70 \text{ \AA}$ могут протекать процессы хемосорбции, сопровождающиеся образованием соединения типа TiO_x. В конфигурации В атом кислорода занимает fcc позицию, образуя три Ti-O-связи длиной $d_{Ti-N} = 1,97 \text{ \AA}$. В конфигурации С азот образует две Ti-O-связи длиной $d_{Ti-N} = 1,88 \text{ \AA}$, занимая позицию мост. Следует отметить, что для позиций В и С длина связи между атомами азота и титана на 12% и 7 % соответственно больше, чем в позиции А. При нарушении стехиометрии по титану или бору длина связи d_{O-Ti} возрастает (см. табл. 2). При наличии нестехиометрии в системе O/Ti_xB_{2-y}(0001) деформация длины Ti-B-связи поверхностного слоя имеет разный знак: деформация сжатия 0,3 % при наличии вакансии титана; деформации растяжения 2,1 % при наличии вакансии бора.



Энергия адсорбции атомов W, N и O на поверхности TiB₂(0001)

Для тестирования атомной структуры ультратонких пленок диборида титана были изучены вертикальные дистанции между верхними тремя атомными плоскостями (табл. 3). Рассчитанные нами дистанции $d_1 = 1,542 \text{ \AA}$ и $d_2 = 1,630 \text{ \AA}$ хорошо согласуются с данными работы [10], что указывает на адекватность изучаемой здесь атомной структуры. На первом этапе была рассчитана энергия адсорбции атомов W (N, O) на недефектной поверхности TiB₂(0001) для трех связывающих позиций A, B и C. Предметом изучения являлось установление наиболее стабильной связывающей позиции атомов W (N, O) на идеальной поверхности.

Таблица 3. Вертикальная дистанция между адсорбатом и первым слоем титана d_0 , первым слоем титана и слоем бора d_1 , слоем бора и третьим слоем титана d_2 , энергия адсорбции атома W (N, O) для связывающих позиций на поверхностях TiB₂(0001) и Ti_xB_{2-y}(0001)

Конфигурации	Позиция адсорбата	d_0 , Å	d_1 , Å	d_2 , Å	E_{ads} , eV/atom
TiB ₂	-	-	1.542, 1.538 [10]	1.630, 1.625 [10]	-
W/TiB ₂ O/TiB ₂ N/TiB ₂	A	2.032 1.760 1.664	1.565 1.569 1.563	1.628 1.636 1.631	-7.81 -8.71 -7.78
W/TiB ₂ O/TiB ₂ N/TiB ₂	B	1.844 1.115 1.054	1.571 1.567 1.587	1.629 1.622 1.626	-8.60 -11.05 -11.14
W/TiB ₂ O/TiB ₂ N/TiB ₂	C	1.864 1.242 1.199	1.573 1.569 1.580	1.630 1.627 1.628	-8.59 -10.54 -10.46
W/Ti _x B ₂ O/ Ti _x B ₂ N/ Ti _x B ₂	A	-0.117 1.033 0.919	1.566 1.537 1.553	1.618 1.624 1.615	-11.95 -5.25 -4,34
O/ Ti _x B _{2-y} N/ Ti _x B _{2-y}	R	- -	1.548 1.542	1.651 1.629	-6.06 -9.19



Результаты расчетов энергии адсорбции приведены в табл. 3. Здесь же указаны вертикальные дистанции между адсорбатом и верхними слоями атомов. Анализ табл. 3 позволяет отметить, что в позициях В и С атом W наиболее устойчив, имеет три и две W-Ti-связи соответственно (при длине связи $d_{W-Ti} = 2,51 \text{ \AA}$ и $2,40 \text{ \AA}$) металлического типа и характеризуется энергией адсорбции $E_{ads} = -8,60 \text{ эВ/атом}$. В позиции А энергия адсорбции атома W на $TiB_2(0001)$ на 9,2 % меньше, чем в позициях В и С, при длине связи $d_{W-Ti} = 2,19 \text{ \AA}$. Величина $E_{ads} = -8,60 \text{ эВ/атом}$ дает нам основание для предположения о том, что позиции В и С могут быть центрами нуклеации атомов W в системе W/ $TiB_2(0001)$ на ранних стадиях. Менее устойчивой, на наш взгляд, является связывающая позиция А с энергией адсорбции $E_{ads} = -7,81 \text{ эВ/атом}$ и одной W-Ti-связью. Однако, эта величина E_{ads} , на наш взгляд, может оказаться достаточной для образования прочной W-Ti-связи, что будет рассмотрено ниже. Энергия адсорбции атомов N и O на стехиометрической поверхности $TiB_2(0001)$ имеет наибольшее значение для связывающих позиций В и С, составляя величину порядка -11 эВ/атом. На позиции А энергия адсорбции атома кислорода превышает E_{ads} атомов W и N на 12%.

На втором этапе изучена энергия адсорбции атомов W (N, O) на дефектной поверхности в системе $R/Ti_xB_{2-y}(0001)$. Как показано на рис. 2с атомы W занимают положения вакансии Ti. Данная конфигурация характеризуется самым высоким значением энергии адсорбции $E_{ads} = -11,95 \text{ эВ/атом}$ в настоящем рассмотрении. Таким образом, понижение симметрии решетки, связанное с образованием Ti-вакансии и ее замещением атомом W, приводит к увеличению энергии адсорбции в 1,5 раза. Величина E_{ads} дает нам основание для предположения о том, что позиция А может быть центром нуклеации атомов W в системе W/ $Ti_xB_2(0001)$. При наличии вакансии Ti в системах O/ $Ti_xB_2(0001)$ и N/ $Ti_xB_2(0001)$ энергия адсорбции мала, при длине



связей $d_{O-Ti} = 3,20 \text{ \AA}$ и $d_{N-Ti} = 2,34 \text{ \AA}$. Иная ситуация наблюдается при наличии вакансии бора: атомы O и N замещают бор во втором поверхностном слое в результате протекания механизма диффузии. Энергия адсорбции N и O в этих системах составила $-9,19 \text{ эВ/атом}$ и $-6,06 \text{ эВ/атом}$ соответственно, т.е. механизмы хемосорбции в системе N/TiB_{2-y}(0001) протекают в 1,5 раза интенсивнее, чем в системе O/TiB_{2-y}(0001).

Электронная структура систем R/TiB₂(0001)

Для понимания природы хемосорбции связи адсорбата в системах R/TiB₂(0001) и R/Ti_xB_{2-y}(0001) (R = W, N, O) мы рассчитали зонную структуру для разных конфигураций этих систем после релаксации. Типовая зонная структура этих систем, представленная на рис. 3, обнаруживает зависимость от локальной атомной структуры, присущей каждой конфигурации, и соответствует металлическому типу. Мы рассчитали электронную структуру (ЭС) для четырех различных конфигураций систем W/TiB₂(0001) и W/Ti_xB₂(0001) после релаксации, представленная на рис. 3. Для ЭС в позиции А, представленной на рис.3а, отмечается образование гибридизации 2p-орбиталей атомов бора с 3d-орбиталями атомов титана и 5d-орбиталями вольфрама. На это указывает совпадение по энергии пиков заполненных состояний атомов В, Ti и W в интервале энергий $-(0,2 \div 2,4) \text{ эВ}$. Пики с энергиями $-0,17 \text{ эВ}$ и $-0,99 \text{ эВ}$ около уровня Ферми образованы вкладами занятых p,d-состояний электронов атома W и d-состояний электронов атомов Ti. Для сравнения на рис. 3с приведена зонная структура адсорбированной системы W/Ti_xB₂(0001), в которой атом вольфрама замещает вакансионную позицию. На кривой полной DOS (рис. 3с) расположены около уровня Ферми два пика с энергиями $-0,05 \text{ эВ}$ и $-0,56 \text{ эВ}$, которые образованы вкладами занятых p,d-состояний электронов атома W и d-состояний электронов атомов Ti. Электронная структура конфигурации с атомом W в позиции fcc представлена на рис. 3б и характеризуется наличием

пиков парциальных электронных плотностей (DOS) вольфрама в интервале энергий $-(0,2 \div 1,9)$ эВ.

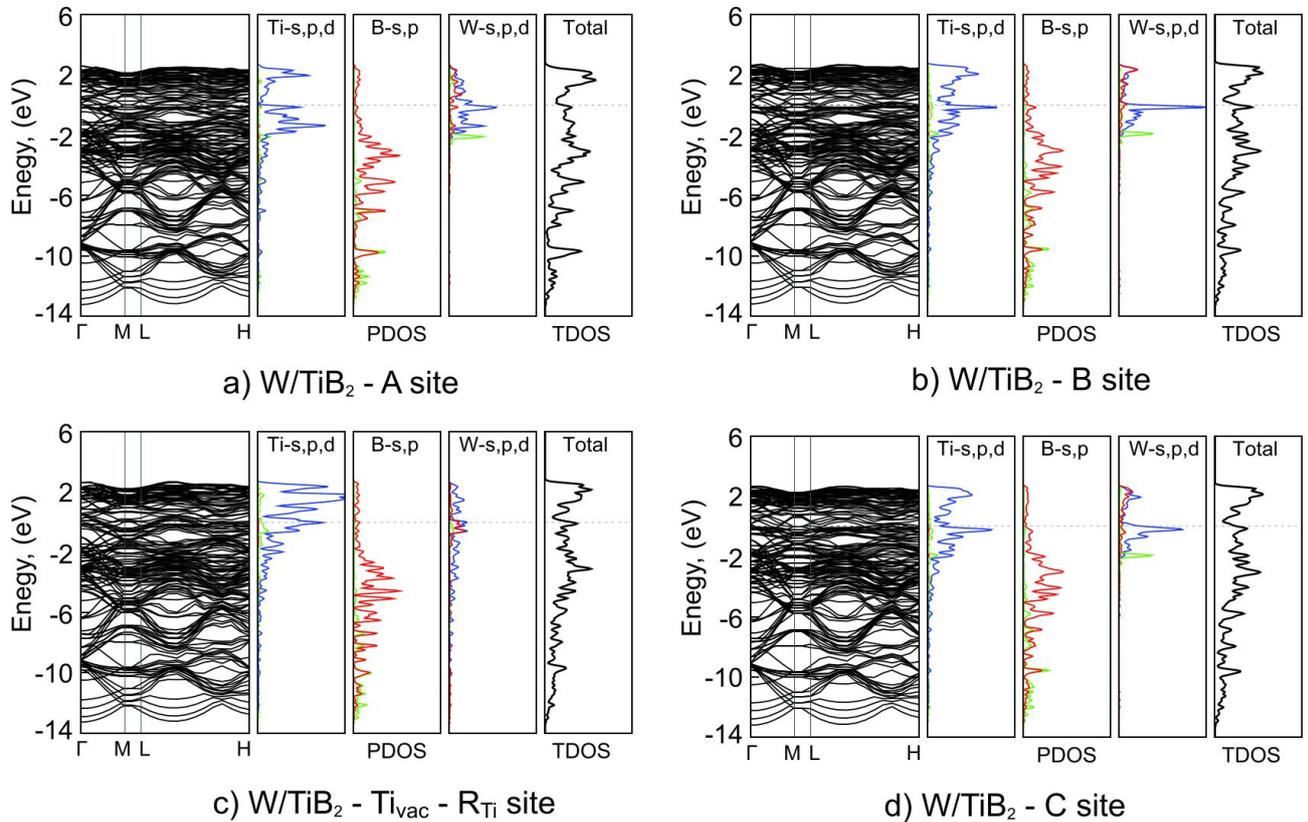


Рис. 3. Зонная структура, полная и парциальные DOS атомов ближайшего окружения (к адсорбату) в системах $W/TiB_2(0001)$ и $W/Ti_xB_2(0001)$ для адсорбционных моделей в связывающих позициях А (а, с), В (b) и С (d)

Энергетическое положение этих пиков W5d DOS совпадает с положением пиков Ti3d DOS, что указывает на наличие металлической W-Ti-связи. Для связывающих состояний имеет место слабая связь, характеризуемая гибридизацией Ti3d-B2p-орбиталей в интервале энергий $-(1,2 \div 4,0)$ эВ и определяющая основные свойства поверхности систем $W/Ti_xB_2(0001)$. Электронная структура конфигурации с атомом W в позиции мост представлена на рис. 3d и характеризуется наличием пиков парциальных DOS вольфрама в интервале энергий $-(0,2 \div 1,9)$ эВ. Совпадение по энергии отмеченных пиков с аналогичными пиками электронных состояний Ti



указывает на насыщенность W-Ti-связи. Для ЭС системы N/TiB₂(0001) в позиции А отметим наличие гибридизации 2p-орбиталей атомов азота и бора с 3d-орбиталями атомов титана в интервале энергий $-(0,03 \div 2,5)$ эВ. ЭС с азотом в позиции fcc характеризуется наличием основных пиков парциальных DOS бора, азота и титана в интервале энергий $-(2,0 \div 4,5)$ эВ. Отметим гибридизацию Ti3d-B2p-N2p-орбиталей в данном интервале энергий, что указывает на наличие химической Ti-N-связи. Для ЭС системы N/TiB₂(0001) в позиции С отмечается локализация электронных 2p-состояний N и 3d-состояний Ti с энергиями -2,6 эВ и -3,1 эВ. При нарушении нестехиометрии по Ti или B наблюдается кардинальная перестройка электронного спектра, обусловленная реконструкцией локальной атомной структуры. Если при наличии вакансии Ti атом N локализуется на дистанции $d_0 = 0,92 \text{ \AA}$ от поверхности (0001) TiB₂, то в случае вакансии бора атом N занимает ее положение во втором слое. Здесь также изучена ЭС пяти различных конфигураций систем O/TiB₂(0001) и O/Ti_xB_{2-y}(0001) после релаксации, которая обнаруживает зависимость от локальной атомной структуры. Для ЭС системы O/TiB₂(0001) в позиции А отметим наличие гибридизации 2p-орбиталей атомов O и B с 3d-орбиталями атомов Ti в интервале энергий $-(2,4 \div 3,5)$ эВ. Для электронной структуры системы с O в позиции fcc характерен сдвиг на 5,2 эВ O2p-орбиталей в область малых энергий. O2p-орбитали образуют совместно с Ti3d- и B2p-орбиталями гибридизованные состояния в интервале энергий $-(4,0 \div 6,0)$ эВ. Отмеченное коррелирует с высоким значением энергии адсорбции $E_{ads} = -11,05$ эВ/атом в данной конфигурации. Для ЭС системы O/TiB₂(0001) в позиции С отметим локализацию электронных 2p-состояний O и B с 3d-состояниями Ti в интервале энергий $-(4,0 \div 5,0)$ эВ, что обуславливает образование гибридизованных орбиталей. Энергия связи атома O в системе O/TiB₂(0001) составляет 4,6 эВ, что коррелирует с высоким значением энергии адсорбции



$E_{ads} = -10,54$ эВ/атом в данной конфигурации. Для связывающих состояний В и Ti имеет место небольшое усиление Ti-O-взаимодействия при длине связи $d_{Ti-O} = 1,88$ Å, что коррелирует с образованием гибридизации Ti3d-B2p-орбиталей для энергий $-(0,7-5,0)$ эВ. При наличии вакансии Ti атом O локализуется на дистанции $d_0 = 1,03$ Å от верхней поверхности (0001) TiB₂, а в случае вакансии В атом O занимает ее положение во втором слое. В данной конфигурации O2p-орбитали лежат в интервале энергий $-(0,2\div 2,5)$ эВ. Отмеченное коррелирует с низким значением энергии адсорбции кислорода $E_{ads} = -5,25$ эВ/атом в данной конфигурации. Для ЭС системы O/TiB_{2-y}(0001) с вакансией бора характерно ослабление Ti-O-связи и усиление В-O-связи.

Заключение

Используя первопринципные расчеты на основе теории функционала плотности мы изучили энергию адсорбции вольфрама (азота, кислорода), локальную атомную структуру, термодинамические и электронные свойства нестехиометрических систем R/Ti_xB_{2-y}(0001) (R= W, N, O) для разных реконструкций поверхности в сопоставлении со стехиометрическими системами R/TiB₂(0001). Нами рассмотрены более тридцати реконструкций поверхности диборида титана, обусловленных схемой расположения на ней адсорбата. Впервые показано, что адсорбция вольфрама (азота, кислорода) на малодефектных поверхностях Ti_xB_{2-y}(0001) в разных связывающих позициях приводит к существенной перестройке локальной атомной структуры и зонного энергетического спектра. Дальнейшие исследования процессов хемосорбции рассмотренных систем обеспечат прогресс в атомистическом понимании механизмов формирования наноструктур на поверхности керамик после воздействия лазерной плазмы.



Литература

1. Bates S.E., et al. Synthesis of titanium boride TiB_2 nanocrystallites by solution-phase processing // Journal of Materials Research. 1995. №10(10). pp. 2599-2612.
 2. Basu B., Raju G., and Suri A. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials // International Materials Reviews. 2006. №51(6). pp. 352-374.
 3. Mayrhofer P., et al. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB_2 thin films // Applied Physics Letters. 2005. №86(13). p. 131909.
 4. Лянгузов Н.В., Дрюков А.Г., Кайдашев Е.М., Галий И.В. Получение и исследование морфологии массивов микро- и наностержней ZnO на подложках Si с пленочным подслоем ZnO // Инженерный вестник Дона, 2011, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/522.
 5. Несветаев Д.Г., Кайдашев Е.М., Пузиков А.С., Импульсное лазерное напыление ZnO наноструктур // Инженерный вестник Дона, 2013, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1885.
 6. Topor L. and Kleppa O.J., Enthalpies of formation of first-row transition-metal diborides by a new calorimetric method // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1985. №17(11). pp. 1003-1016.
 7. P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. №21. p. 395502 .
 8. Ruberto C. and Lundqvist B.I., Nature of adsorption on TiC (111) investigated with density-functional calculations // Physical Review B. 2007. №75(23). p. 235438.
 9. Löwdin P.-O., On the Nonorthogonality Problem*, in Advances in Quantum Chemistry. Academic Press. 1970. pp. 185-199.
-



10. Han Y., et al. Electronic and bonding properties of TiB_2 // Journal of Alloys and Compounds. 2007. №438. pp. 327-331.
11. Clementi E., Raimondi D., Reinhardt W. Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 electrons // The Journal of Chemical Physics, 1967. №47(4). pp. 1300-1307.
12. Magnuson M., et al. Bonding mechanism in the nitrides Ti_2AlN and TiN : an experiment and theoretical investigation // Physical Review B. 2007. №76. p. 195127
13. Ilyasov V.V., et al. Adsorption of atomic oxygen, electron structure and elastic moduli of $TiC(0\ 0\ 1)$ surface during its laser reconstruction: Ab initio study // Appl. Surf. Sci. 2015. №351. pp. 433-444.
14. Shuyin Y., et al. Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study // Phys. Chem. Chem. Phys., 2015. №17. pp. 11763-11769.
15. Локтев Д., Ямашкин Д. Основные виды износостойких покрытий // Наноиндустрия. 2007. №5. С. 24-30.

References

1. Bates S.E., et al. Journal of Materials Research. 1995. №10(10). pp. 2599-2612.
 2. Basu B., Raju G., and Suri. A. International Materials Reviews. 2006. №51(6). pp. 352-374.
 3. Mayrhofer P., et al. Applied Physics Letters. 2005. №86(13). p. 131909.
 4. Ljanguzov N.V., Drjukov A.G., Kajdashev E.M., Galij I.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/522.
 5. Nesvetaev D.G., Kajdashev E.M., Puzikov A.S. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1885.6.
-



6. Topor L., Kleppa O.J. The Journal of Chemical Thermodynamics. 1985. №17(11). pp. 1003-1016.
7. P. Giannozzi, et al. J. Phys.: Condens. Matter. 2009. №21. p. 395502 .
8. Ruberto C. and Lundqvist B.I. Physical Review B. 2007. №75(23). p. 235438.
9. Löwdin P.-O., Advances in Quantum Chemistry. Academic Press. 1970. pp. 185-199.
10. Han Y., et al. Journal of Alloys and Compounds. 2007. №438. pp. 327-331.
11. Clementi, E., D. Raimondi, and W. Reinhardt. The Journal of Chemical Physics, 1967. №47(4). pp. 1300-1307.
12. Magnuson, M. Physical Review B. 2007. №76. p. 195127
13. Ilyasov V.V., et al. Appl. Surf. Sci. 2015. №351. pp. 433-444.
14. Shuyin Yu, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015. №17. pp. 11763-11769.
15. Loktev, D. Nanoindustrija (Rus). 2007. №5. pp. 24-30.6.