

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

**Изучение *ab initio* структурных и электронных свойств малодефектной поверхности (110) TiC, моделирующей адсорбцию кислорода после воздействия лазерной плазмы**В. В. Илясов<sup>1</sup>, Д. К. Фам<sup>1,a</sup>, А. В. Илясов<sup>1</sup>, Т. И. Гребенюк<sup>1</sup>, Ch. V. Nguyen<sup>2,3,b</sup><sup>1</sup> *Донской государственный технический университет, кафедра физики. Россия, 344000, Ростов-на-Дону.*<sup>2</sup> *Университет Зуй Тан, Институт исследования и развития. Вьетнам, 59000, Дананг.*<sup>3</sup> *Вьетнамский государственный технический университет имени Ле Куи Дона, кафедра материалов и технологии материалов. Вьетнам, 100000, Ханой.**E-mail: <sup>a</sup> dinhkhhang307@gmail.com, <sup>b</sup> chuongnguyen11@gmail.com*

Статья поступила 17.07.2016, подписана в печать 10.05.2017.

Выполнено моделирование *ab initio* адсорбции атомарного кислорода на малодефектной поверхности (110) карбида титана, реконструированной после воздействия лазерной плазмы. В рамках теории функционала плотности изучены релаксированные атомные структуры поверхности (110) системы O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> с поверхностными вакансиями титана и углерода, наблюдаемые при термическом воздействии. Выполнен DFT-расчет их структурных, термодинамических и электронных свойств. Установлены длины связи и энергия адсорбции для разных реконструкций атомной структуры поверхности (110) системы O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Изучены эффекты влияния адсорбированного кислорода на зонный и электронный спектры данных поверхностей O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, а также определены эффективные заряды на атоме кислорода и атомах ближайшего окружения в разных реконструкциях. Установлен перенос заряда от атома титана к атомам кислорода и углерода, который обусловлен реконструкцией локальной атомной и электронной структур и коррелирует с процессами хемосорбции. Обсуждаются механизмы наноструктурирования поверхности.

*Ключевые слова:* карбид титана, адсорбция, расчет *ab initio*, дефект поверхности.

УДК: 538.915. PACS: 31.15.A-.

**Введение**

Карбид титана (TiC) привлекает значительный интерес благодаря его уникальным свойствам [3, 7, 10, 19] и широко применяется в электронных устройствах, ядерных реакторах и аэрокосмических приложениях [2, 8, 13]. Изучение атомной структуры поверхности является ключевым в понимании свойств карбидов переходных металлов [18] и открывает возможность в управлении свойствами материала на стадии лазерного наноструктурирования его поверхности. При воздействии лазерного излучения происходит оплавление, высокоградиентное охлаждение и кристаллизация поверхностного слоя [20]. Варьируя плотность энергии и длительность лазерного импульса, можно регулировать процессы наноструктурирования поверхности материала на ранней стадии роста кристаллизации. Методом туннельной сканирующей микроскопии с атомным разрешением установлено [9], что при неоднократном нагревании карбида титана до 1300°C при высоком вакууме наблюдается TiC(001)-1x1-структура. Отжиг последней при температуре 1150°C формирует TiC(001)-√2x√2-структуру [9]. Показана высокая химическая активность углеродных вакансий к кислороду [9], что может приводить к замещению поверхностных позиций углеродных

вакансий кислородом. Недавно [18] были изучены структурные и электронные свойства поверхности TiC(110) в зависимости от толщины пластины. Анализ атомной и энергетической структур поверхностей (110) и (001) монокарбида титана показал [18], что энергия поверхности (110) в два раза превышает энергию поверхности (001). При лазерном наноструктурировании на воздухе необходимо изучить сорбцию кислорода на поверхностях (110) карбида титана с поверхностными вакансиями титана и углерода, т. е. систему O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Данных об адсорбции атомарного кислорода на поверхности (110) карбида титана нами не найдено. В литературе отсутствуют данные о систематическом изучении поверхностных свойств карбида титана, приобретаемых в результате лазерного наноструктурирования на воздухе.

Отмеченное выше позволяет предположить, что эффекты адсорбции кислорода на неидеальных подложках, контролируемые электронные и термодинамические свойства систем типа O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> с единичными поверхностными вакансиями титана и углерода, еще недостаточно изучены. Поэтому в настоящей работе с использованием *ab initio* теории функционала плотности (DFT) проведено систематическое изучение эффектов адсорбции атомарного кислорода на электронные и термоди-

намические свойства атомной поверхности (110) системы  $O/Ti_xC_y$  с вакансиями титана и углерода, формируемыми при лазерном воздействии.

### 1. Модель и метод

Для моделирования *ab initio* реконструкций поверхности (110) системы  $O/Ti_xC_y$  с вакансиями титана и углерода применили теоретическую модель, построенную по схеме трехпериодической пластины. Использована суперячейка, содержащая элементарную ячейку  $(2 \times 2)$  TiC в плоскости (110). На рис. 1, а приведен фрагмент пластины TiC(110), а на рис. 1, б указаны возможные положения атома адсорбата. При лазерном воздействии возможен вылет термически активированных атомов Ti и C из поверхностных слоев TiC(110) и образование вакансий этих атомов. Здесь моделируется структурирование поверхности, которое происходит после ее обработки лазерной плазмой на воздухе. Атомы кислорода могут в результате процессов хемосорбции образовать химические связи с малодефектной матрицей  $Ti_xC_y$ , что приводит к формированию локальной атомной структуры. Поэтому для изучения адсорбции атома кислорода на поверхности TiC (110) мы предложили 6 возможных конфигураций, соответствующих разным позициям атома кислорода на поверхности TiC (110) и  $Ti_xC_y$  (110): А — атом кислорода помещался над атомом титана 1-го слоя (1-й слой — это верхний слой); В — атом О помещался над атомом углерода 1-го слоя; С — атом О помещался над атомом титана 2-го слоя; D — атом О помещался над атомом углерода 2-го слоя;  $Ti_{vac}$  — адсорбат первоначально помещался над поверхностной вакансией атома титана 1-го слоя;  $C_{vac}$  — адсорбат первоначально

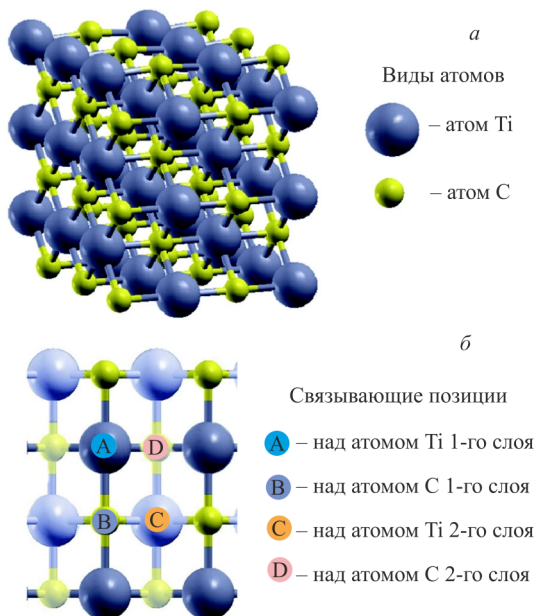


Рис. 1. Расчетная суперячейка поверхности (110) TiC (а) и связывающие позиции (вид сверху) атома кислорода (б) на поверхности (110). Темные атомы Ti и ярко-желтые атомы C соответствуют верхнему слою, светлые — второму слою

помещался над вакансией атома углерода 1-го слоя. На наш взгляд, выбранные конфигурации являются наиболее интересными для настоящего рассмотрения. Начальное положение адсорбата не очень принципиально, так как в процессе релаксации адсорбат занимает энергетически выгодное положение. В результате формируется локальная атомная структура.

Пластина TiC (110) состояла из 6 неэквивалентных плоскостей в направлении [110]. Элементарная суперячейка состояла из 72 атомов. Вакуумная щель выбиралась шириной 15 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [110].

В настоящей работе выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [4]. Для обменно-корреляционной энергии были выбраны функционалы в форме PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [14, 15]. Для плоских волн, реализованных в разложении псевдоволновых функций, энергия обрезания составляла 400 эВ. При расчете всех поверхностей была использована схема генерации  $k$ -точек по методу Монкхорста–Пака с плоской сеткой размерностью  $3 \times 3 \times 1$ . 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. Построение псевдопотенциалов осуществлялось по схеме Труллера–Мартинса [17]. Расчет выполнен для следующих электронных конфигураций атомов: Ti —  $[Ar]3d^24s^2$ , O —  $[He]2s^22p^4$ , C —  $[He]2s^22p^2$ . Состояния [Ar] и [Ne] относятся к остовным.

Энергия адсорбции атома кислорода в системе  $O/TiC(110)$  определялась аналогично работам [16]:

$$E_{ads} = E_{tot} - E_{ref} - E_0, \quad (1)$$

где  $E_{tot}$  — полная энергия системы  $O/TiC(110)$ ,  $E_{ref}$  — полная энергия релаксированной поверхности без кислорода и  $E_0$  — энергия изолированного атома кислорода.

На основе анализа заселенности по Левдину [11] определялись эффективные заряды на атоме кислорода и ближайших к нему поверхностных атомах титана и углерода для пятнадцати кислородо-адсорбционных моделей  $O/Ti_xC$ ,  $O/TiC_y$  и  $O/TiC$ .

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Атомная структура и энергия адсорбции кислорода на поверхности (110) $O/Ti_xC_y$

Для изучения адсорбции атома кислорода на нестехиометрических атомных конфигурациях поверхности (110) карбида титана в системе  $O/Ti_xC_y$  была проведена релаксация одного верхнего двойного атомного слоя (Ti, C) пластины карбида титана

с адсорбатом. Первоначально атом кислорода помещался на расстоянии  $2 \text{ \AA}$  от поверхности TiC. Нижние слои двумерной системы  $O/Ti_xC_y$  были «заморожены». Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил действующих в системе не становилась меньше  $0.001 \text{ \AA/эВ}$ . Атомная структура трехслойной пластины с кислородом для различных конфигураций систем  $O/Ti_xC_y$  после релаксации представлена на рис. 2.

Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атома кислорода и атомов верхнего слоя карбида титана. Определены длины связи и дистанции между атомом кислорода и атомами пластины нестехиометрического карбида титана, которые приведены в табл. 1. Следует отметить, что приведенные в табл. 1 и 2 длины связи и дистанции между плоскостями округлены нами до второй цифры после запятой. Мы полагаем, что это разумная точность результатов. Как известно, на точность расчета полной энергии и параметров

структуры влияют: используемый псевдопотенциал, энергия обрезки плоских волн  $E_{cut}$ , количество точек в обратной решетке, выбор приближения для обменно-корреляционной энергии. Поэтому результаты носят оценочный характер, а точность вычислений определялась параметром сходимости полной энергии в итерационной процедуре. При проведении тестов на сходимость результатов расчетный параметр задавался таким образом, чтобы полная энергия системы воспроизводилась с точностью не хуже  $10^{-6} \text{ \AA}$ .

Анализ табл. 1 показывает, что эффект адсорбции атомарного кислорода оказывает существенное влияние на длины связей  $d_{Ti-O}$ ,  $d_{C-O}$  и  $d_{Ti-C}$ . Отмеченное связано с перестройкой локальной атомной структуры поверхности ультратонких пленок в окрестности нахождения адсорбата, что проиллюстрировано на рис. 3.

Отметим, что длины связи  $d_{C-O}$  и  $d_{Ti-O}$  для разных положений адсорбата на поверхности (110)

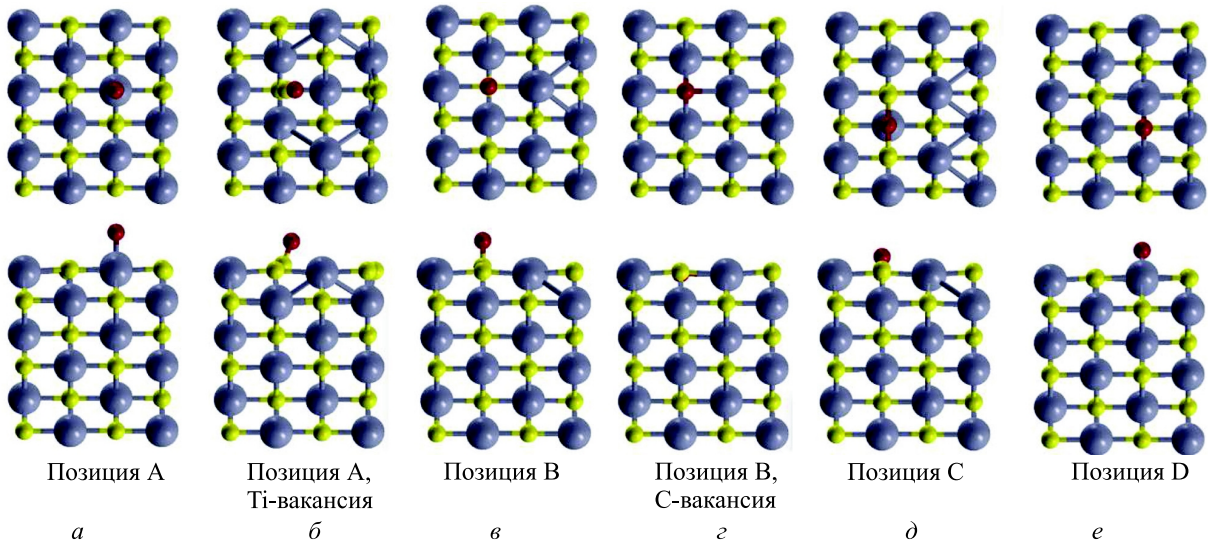


Рис. 2. Суперячейки модели системы  $O/Ti_xC_y$  (110) после релаксации (виды сбоку и сверху). Положение А: без вакансии (а), с Ti-вакансией — атом О находится над атомом (вакансией) Ti поверхностного слоя (б); положение В: без вакансии (в), с C-вакансией — атом О находится над атомом (вакансией) C (г); положения С и D без вакансии атомов Ti и C (д, е)

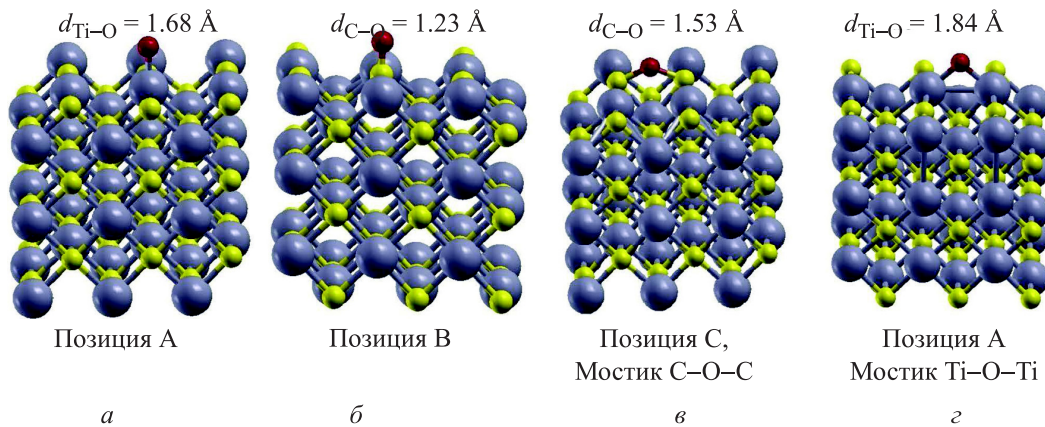


Рис. 3. Реконструкции атомной структуры системы  $O/TiC(110)$  для разных положений адсорбата на поверхности (110) после релаксации

Таблица 1

Длины связи (или дистанция) Ti–O, Ti–C, C–O для связывающих позиций атома кислорода на поверхности (110) O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> пластины после релаксации, Å. В знаменателе дроби приведены данные для стехиометрической поверхности

	Чистый TiC (110)	Положение атома кислорода на TiC(110) и Ti <sub>x</sub> C <sub>y</sub> (110)					
		A	B	C	D	A, Ti <sub>vac</sub>	B, C <sub>vac</sub>
Ti–O	—	1.68	—	—	1.84	3.37	2.08/2.30
Ti–C	2.14	2.17	2.36	2.19	2.04	2.51	2.10
C–O	—	—	1.23	1.53	—	1.18/2.91	2.96

Таблица 2

Вертикальная дистанция между адсорбатом и первым слоем поверхности  $d_0$ , между слоями атомов углерода и титана в двух поверхностных двойных слоях  $d_{\text{Ti-C}}$  после релаксации, энергия адсорбции  $E_{\text{ads}}$ , полная энергия системы  $E_{\text{tot}}$ , энергия поверхности без кислорода  $E_{\text{ref}}$ , работа выхода  $W_{\text{yield}}$

Фаза/позиция атома кислорода	Дистанция, Å			$E_{\text{ads}}$ , эВ/атом	$E_{\text{tot}}$ , рид	$E_{\text{ref}}$ , рид	$W_{\text{yield}}$ , эВ
	$d_0$	$d_{\text{Ti-C}}$ в первом слое	$d_{\text{Ti-C}}$ во втором слое				
TiC(110)	—	0.26	0.05	—	–4611.06	–4611.06	4.09 3.7 [12]
O/TiC (A)	1.81	0.12	0.04	–7.18	–4643.16	–4611.06	5.07
O/TiC (B)	1.57	0.29	0.11	–8.31	–4643.24	–4611.06	3.97
O/TiC (C)	0.86	0.30	0.10	–6.72	–4643.13	–4611.06	4.23
O/TiC (D)	1.35	0.09	0.03	–8.66	–4643.27	–4611.06	4.00
O/TiC (A – Ti <sub>vac</sub> )	1.49	0.29	0.05	–10.78	–4526.37	–4494.00	4.15
O/TiC (B – C <sub>vac</sub> )	0.03	0.23	0.06	–9.78	–4632.04	–4599.75	4.58

изменяются в значительной степени. Также наблюдается существенная реконструкция поверхности (110) карбида титана в зависимости от связывающей позиции атома кислорода и стехиометрии поверхности. Опубликованных структурных данных для поверхности (110) нами не установлено. Отметим, что в направлении  $\langle 110 \rangle$  возникают дистанции между слоями атомов углерода и титана 0.14 Å. Представляет интерес изменение этой дистанции для разных реконструкций атомной структуры поверхностей в системах O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, обусловленных эффектами лазерного излучения и адсорбции атомарного кислорода.

В поверхностном слое расчетной поверхности (110) систем O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> содержится 12 атомов. Вертикальная дистанция  $d_{\text{Ti-C}}$  для разных конфигураций атомной поверхности O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> представлена в табл. 2 в сопоставлении с чистой поверхностью TiC.

Величина  $d_{\text{Ti-C}}$  характеризует расслоение двойного верхнего слоя (Ti, C) ультратонкой пленки Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Из анализа табл. 2 можно заключить, что эффект адсорбции атомарного кислорода приводит к существенной перестройке локальной атомной структуры поверхностей в рассмотренных конфигурациях. В частности, при наличии адсорбата над

вакансией атома титана в позиции А данная дистанция в направлении  $\langle 110 \rangle$  увеличивается до значения  $d_{\text{Ti-C}} = 0.14$  Å. При положении атома кислорода над вакансией углерода отмеченная дистанция для кристаллографического направления  $\langle 110 \rangle$  уменьшается до значения  $d_{\text{Ti-C}} = 0.12$  Å. Более того, атом кислорода, помещенный первоначально на дистанции 2 Å от поверхности, смещается в направлении вакансии атома углерода и практически занимает ее место.

Следует отметить, что вертикальная дистанция между адсорбатом и первым слоем поверхности  $d_0$  для рассмотренных конфигураций поверхностей изменяется в широком интервале значений  $d_0 = 0.03$ –1.81 Å, что указывает на существенное влияние эффекта адсорбции атомарного кислорода на атомную структуру поверхностных слоев. Дистанции  $d_{\text{Ti-C}}$  между монослоями атомов титана и углерода в первом и втором двойных слоях также существенно изменяются в зависимости от связывающего положения атома кислорода. Природа наблюдаемой перестройки атомной структуры ультратонких пленок карбида титана O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, связанная с адсорбцией атомарного кислорода на их поверхности, может быть понята при детальном изучении термодинамики и электронной структуры каждой из рассмотренных моделей адсорбции кислорода.

Таблица 3

**Эффективные заряды на атомах интерфейса для разных связывающих позиций атома кислорода на поверхности (110) ультратонких пленок TiC и Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>**

Фаза/позиция атома кислорода	Эффективный заряд, <i>e</i>		
	Ti	C	O
TiC(110)	1.18 0.73 [18]	-1.05 -0.67 [18]	—
TiC–O (A)	1.17	-0.91	-0.59
TiC–O (B)	1.14	-0.33	-0.30
TiC–O (C)	1.17	-0.77	-0.28
TiC–O (D)	1.17	-0.97	-0.65
TiC–O (A, Ti <sub>vac</sub> )	1.05	-0.06	-0.15
TiC–O (B, C <sub>vac</sub> )	1.19	-1.06	-0.86

Для рассмотренных шести различных конфигураций расположения атомарного кислорода над единичными C- и Ti-вакансиями на ультратонких пластинах O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> получены значения полной энергии  $E_{tot}$  атома кислорода с поверхностью, полной энергии чистой поверхности  $E_{ref}$  и энергии адсорбции  $E_{ads}$ . Значения энергии адсорбции представлены в табл. 2 в сопоставлении со стехиометрической поверхностью (110). Анализ данных показывает, что понижение симметрии решетки, в частности связанное с Ti-вакансией, приводит к возрастанию энергии адсорбции в 1.5 раза. Отмеченное различие возможно обусловлено изменением длин связи атомов ближайшего окружения. Для системы O/Ti<sub>x</sub>C(110), на наш взгляд, определяющим становится двукратное уменьшение длины связи  $d_{C-O}$  при понижении симметрии решетки. Более того, при длине связи  $d_{C-O} = 1.18 \text{ \AA}$  в системе O/Ti<sub>x</sub>C(110) могут протекать процессы хемосорбции, сопровождающиеся образованием C–O-связи. На существование подобной связи косвенно указывает величина энергии адсорбции атома кислорода в позиции A с Ti-вакансией, которая составляет  $E_{ads} = -10.78 \text{ эВ/атом}$ .

Понижение симметрии решетки, связанное с C-вакансией, приводит к увеличению в 1.2 раза энергии адсорбции. Мы также связываем увеличение энергии адсорбции с изменением длин связи атомов ближайшего окружения (см. табл. 1). Отмеченное изменение локальной атомной структуры должно проявиться в электронном энергетическом спектре поверхностных атомов титана и кислорода в данной конфигурации системы O/TiC(110). Следует отметить, что приведенное в табл. 2 сопоставление работ выхода с неадсорбированной поверхности TiC(110) с данными работы [12] показывает их расхождение на 9.5%. Однако величина работы выхода  $W_{yield} = 3.7 \text{ эВ}$  — усредненная для поверхностей (100), (110), (210) и (310) [12]. Поэтому наше сопоставление оценочное и достигнутое согласие можно считать удовлетворительным.

**2.2. Перенос заряда в системе O/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (110)**

Анализ заселенности по Левдину [11] позволил определить эффективные заряды на атоме кислорода и ближайших к нему атомах титана и углерода. Результаты DFT-расчета эффективных зарядов на поверхности (110) ультратонких пленок TiC и Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> для шести их атомных конфигураций приведены в табл. 3. Анализ данных позволяет отметить существование переноса заряда от атома титана к атомам кислорода и углерода, что вносит ионную составляющую дополнительно к ковалентной связи. Перенос заряда, на наш взгляд, обусловлен существенным различием электроотрицательностей атомов титана (1.5 X), кислорода (2.55 X) и углерода (3.44 X) [1].

В начале выполнены оценки эффективных зарядов на атомах Ti и C на неадсорбированной поверхности TiC(110) с использованием методики

Левдина [11]. Сопоставление рассчитанных эффективных зарядов на атомах Ti и C (см. табл. 3) на чистой поверхности TiC(110) с данными работы [18], в которой использована методика Малликена, показывает некоторое расхождение. Следует отметить, что анализ электронных заселенностей орбиталей по методикам Малликена и Левдина дает лишь приближенную оценку распределения заряда в молекуле. Однако эти методики получили широкое распространение среди исследователей. Поэтому наше сопоставление эффективных зарядов оценочное и достигнутое согласие можно считать удовлетворительным.

Для системы O/Ti<sub>x</sub>C(110) при понижении симметрии решетки, связанном с Ti-вакансией, происходит ослабление переноса от атома титана к атому кислорода в связывающей позиции A. На атоме кислорода накапливается эффективный заряд  $-0.15e$ , что мы связываем с увеличением дистанции между атомами Ti и O (см. табл. 1). Для системы O/TiC<sub>y</sub>(110) при понижении симметрии решетки, связанном с C-вакансией, происходит увеличение переноса заряда от атома титана к атому кислорода в связывающей позиции B. На атоме кислорода накапливается эффективный заряд  $-1.06e$ , что мы связываем с уменьшением дистанции между атомами Ti и O на 10.5% (см. табл. 1).

**2.3. Электронная структура систем O/Ti<sub>x</sub>C(110) и O/TiC<sub>y</sub>(110)**

Для более глубокого понимания природы хемосорбции связи атома кислорода в нестехиометрических системах O/Ti<sub>x</sub>C и O/TiC<sub>y</sub> с поверхностными вакансиями атомов C и Ti мы рассчитали зонную структуру для различных конфигураций этих систем после релаксации. Зонная структура, представленная на рис. 4, обнаруживает зависимость от локальной атомной структуры, присущей каждой конфигурации, и соответствует металлическому

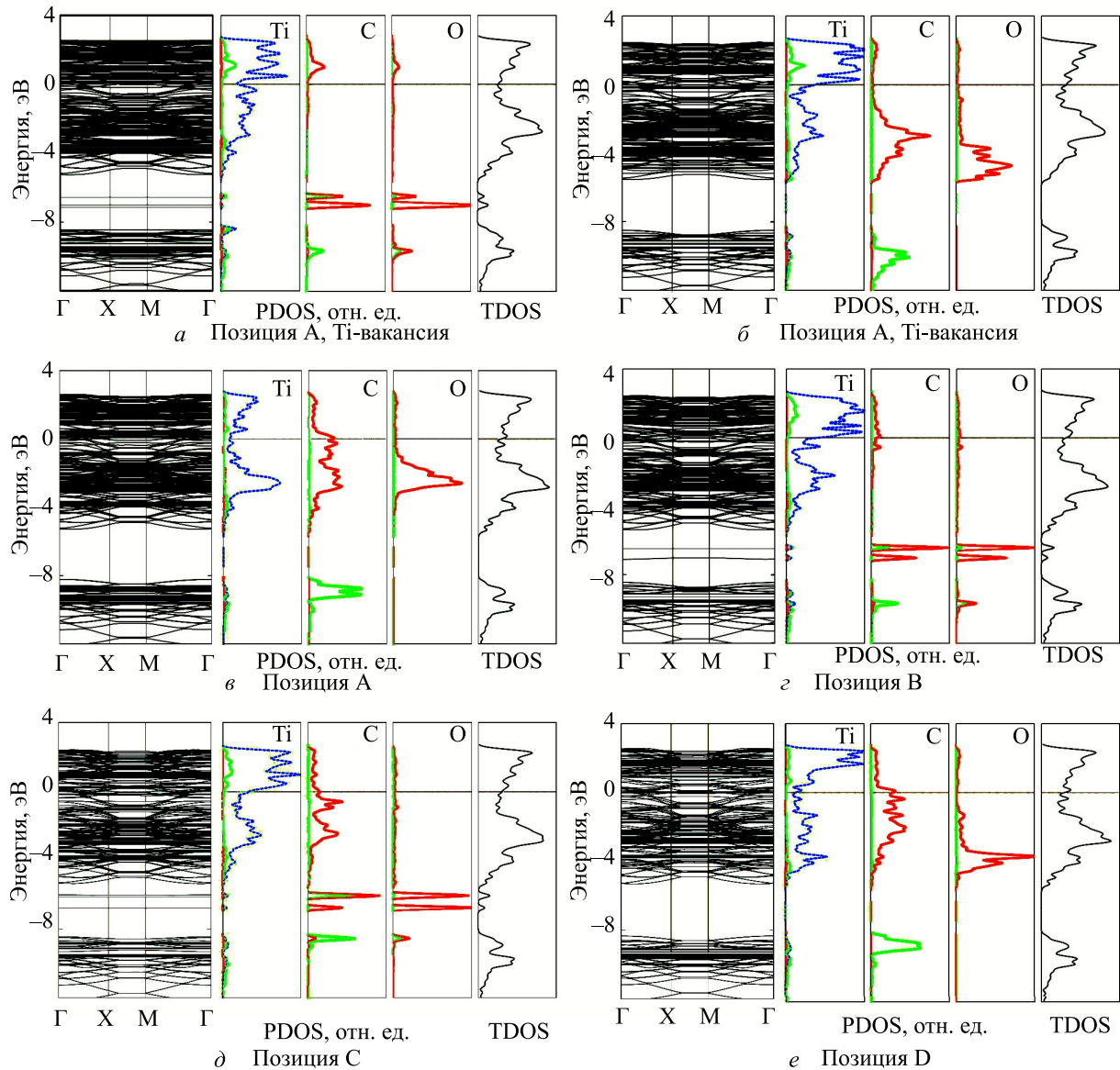


Рис. 4. DFT-расчет зонной структуры, парциальных DOS для атомов титана, углерода и кислорода, полной DOS в связывающих позициях на поверхности (110) нестехиометрических  $O/Ti_xC$  (а) и  $O/TiC_y$  (б) и стехиометрических  $O/TiC$  (в, г, д, е) систем. Парциальные DOS:  $s$  — зеленый,  $p$  — красный,  $d$  — синий; полные DOS — черный

типу. Полные и парциальные плотности электронных состояний, также приведенные на рис. 4, характеризуют особенности химической связи на нестехиометрической поверхности (110) карбида титана с адсорбированным атомом кислорода. Для электронной структуры разных конфигураций поверхности (110) систем  $O/Ti_xC$ ,  $O/TiC_y$  и  $O/TiC$  в связывающих позициях А, В, С и D характерен ряд закономерностей. Во всех рассмотренных случаях поверхностные состояния образованы в основном вкладами незаполненных состояний  $3d$ -электронов атомов Ti и частично вкладами состояний  $2p$ -электронов атомов углерода.

Для электронной структуры нестехиометрической системы  $O/Ti_xC(110)$ , в которой атом кислорода первоначально занимал позицию над вакансией атома титана, в результате релаксации сместился

к атому углерода в положение с длиной связи  $d_{O-Ti} = 1.18 \text{ \AA}$ , характерен ряд особенностей. Для связывающих состояний системы  $O/TiC(110)$  имела место прочная ковалентная связь, характеризующаяся гибридизацией  $Ti3d-C2p$ -орбиталей в широком интервале энергий  $-4.0 \dots -0.3 \text{ эВ}$  (рис. 4, в), определяющая основные свойства карбида титана. В интервале энергий  $-3.0 \dots -1.5 \text{ эВ}$  локализованы заполненные состояния  $2p$ -электронов атома кислорода, наблюдается гибридизация с  $Ti3d-C2p$ -орбиталями. Перестройка локальной атомной структуры, обусловленная нестехиометрией и адсорбцией атомарного кислорода, приводит к изменению электронного энергетического спектра.

Следует отметить положение основных двух пиков состояний  $2p$ -электронов атома кислорода и углерода в области энергий  $-7.1$  и  $-6.5 \text{ эВ}$

(рис. 4, а). Для этих же энергий наблюдаются два пика на кривой DOS титана, что может указывать на  $Ti3d-C2p-O2p$ -гибридизацию в данной системе. Основная часть парциальных DOS атомов титана лежит в интервале энергий от  $-5.0$  до  $2.0$  эВ и определяет основные свойства системы  $O/Ti_xC(110)$ . В этой области энергий практически отсутствуют парциальные плотности состояний кислорода и углерода, что, очевидно, играет определяющую роль в формировании химической связи. Из анализа рис. 4, а можно заключить, что области перекрытия  $2p$ -орбиталей атомарного кислорода с  $C2p$ -орбиталями значительны, что коррелирует с высоким значением энергии адсорбции атома кислорода  $-10.78$  эВ/атом в данной связывающей позиции. В данном случае энергия адсорбции достигает значения  $-10.78$  эВ/атом, что в 1.5 раза выше, чем в случае стехиометрической поверхности  $O/TiC(110)$ . Яркий дублет парциальных состояний  $2p$ -электронов атома кислорода обусловлен плоскими зонами в области энергий  $-7.1$  и  $-6.5$  эВ и коррелирует с высоким значением энергии адсорбции атома кислорода в данной связывающей позиции. Отметим, что в конфигурации  $O/Ti_xC(110)$  плоские зоны атома кислорода лежат глубже по энергии, чем, например, для системы  $O/Ti_xC(001)$  [5]. Отсюда можно заключить, что обнаруженная нами корреляция играет важную роль в понимании природы адсорбции атома кислорода на поверхности (110) нестехиометрического карбида титана.

На рис. 4, б представлена электронная структура нестехиометрической системы  $O/TiC_y(110)$ , здесь атом кислорода смещается к положению вакансии атома углерода в решетке, для которой характерен ряд особенностей. В данной позиции атом кислорода практически занимает положение вакансии, поскольку дистанция по вертикали составляет  $d_0 = 0.03$  Å. Отметим, что в интервале энергий  $-5.5 \dots -3.5$  эВ наблюдается значительное замешивание парциальных состояний электронов атомов O, C и Ti, которое играет определяющую роль в формировании процессов хемосорбции. Перекрытие парциальных DOS атомов O, C и Ti в данном интервале энергий свидетельствует о гибридации  $Ti3d-C2p-O2p$ -орбиталей. В данной связывающей позиции наблюдается большое значение энергии адсорбции атома кислорода  $E_{ads} = -9.78$  эВ/атом. Электронная структура данной конфигурации отражает значительную перестройку локальной атомной структуры и уменьшение длин связи атома кислорода с атомами ближайшего окружения. Сопоставление электронной структуры данной атомной конфигурации со стехиометрической системой  $O/TiC(110)$  в позиции В (рис. 4, в) обнаруживает иную картину. На рисунке представлено, что основная часть парциальных DOS атомов титана лежат в интервале энергий  $-5.0 \dots -0.4$  эВ. В этой области энергий связывающих состояний атомов кислорода и углеро-

да практически нет. Для энергий  $-6.4$  и  $-7.0$  эВ (рис. 4, г) наблюдается яркий дублет парциальных состояний  $2p$ -электронов атомов кислорода и углерода, а также маленькие пики для атомов титана. Отмеченное совпадение по энергии распределения парциальных DOS атомов Ti, C и O может указывать на  $Ti3d-C2p-O2p$ -гибридизацию в конфигурации.

Для электронной структуры стехиометрической конфигурации системы  $O/TiC(110)$  в позиции мост C-O-C (рис. 3, в) отметим ряд закономерностей. Главная из них заключается в наличии аналогичной корреляции, описанной выше. На рис. 4, д в зонном спектре лежат две плоские зоны с энергией связи  $-6.8$  и  $-6.1$  эВ, которые ответственны за сингулярные пики парциальных плотностей  $2p$ -электронов кислорода и углерода. Данные пики характеризуют гибридную  $C2p-O2p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода, с частичным замешиванием  $Ti3d$ -орбиталей. Основная часть парциальных DOS атомов углерода и титана лежат в интервале энергий  $-3.0 \dots 0$  эВ и определяют основные свойства карбида титана в системе  $O/TiC(110)$ . Для этого интервала энергий характерна гибридная  $C2p-Ti3d$ -орбиталей атомов углерода и титана. В интервале энергий  $-6.8 \dots -6.1$  эВ наблюдается значительное замешивание парциальных состояний электронов атомов O и C и частичное замешивание DOS Ti, которое обусловлено адсорбцией.

Для электронной структуры стехиометрической конфигурации системы  $O/TiC(110)$  в позиции мост Ti-O-Ti (рис. 3, г) отметим ряд закономерностей. На рис. 4, е в зонном спектре лежат две зоны с энергией связи  $-4.2$  и  $-3.8$  эВ, которые ответственны за пики парциальных DOS  $2p$ -электронов кислорода и углерода и DOS  $3d$ -электронов титана. Данные пики характеризуют гибридную  $Ti3d-O2p$ -орбиталей атомов титана и кислорода с частичным замешиванием  $C2p$ -орбиталей. Основная часть парциальных DOS атомов углерода и титана лежат в интервале энергий  $-4.8 \dots -2.5$  эВ и определяют основные свойства карбида титана в системе  $O/TiC(110)$ . Для этого интервала энергий характерна гибридная  $C2p-Ti3d$ -орбиталей атомов углерода и титана.

### Заключение

Таким образом, используя расчеты *ab initio* на основе теории функционала плотности, мы изучили энергию адсорбции атомарного кислорода, локальную атомную структуру, термодинамические и электронные свойства малодефектной поверхности (110) карбида титана при их реконструкции лазерным излучением. Нами рассмотрены шесть реконструкций поверхности карбида титана, обусловленные схемой расположения на ней атомарного кислорода. Впервые выполнены DFT-расчеты энергии адсорбции атомарного кислорода на нестехиометрической поверхности (110) систем  $O/Ti_xC$  и  $O/TiC_y$  для

разных конфигураций, моделирующих возможные реконструкции поверхности лазерным излучением.

В настоящей работе показано, что адсорбция атомарного кислорода на неидеальной поверхности (110) карбида титана в разных связывающих позициях приводит к существенной перестройке локальной атомной структуры и зонного энергетического спектра. Впервые установлена корреляция энергетического положения плоских зон в области энергий  $-7.1$  эВ и  $-6.5$  эВ, ответственных за дублет сингулярных пиков парциальных плотностей  $2p$ -электронов кислорода, с величиной энергии адсорбции атома кислорода ( $-10.78$  эВ/атом) в нестехиометрической системе  $O/Ti_xC(110)$ . Следует отметить, что аналогичная корреляция наблюдается также в стехиометрической  $O/TiC(110)$  — в позициях В и С, а также в нестехиометрических системах  $O/TiC_y(001)$  [5] и  $O/TiC_y(111)$  [6] с положением атома кислорода в позиции над вакансией атома углерода. Важно подчеркнуть, что в отмеченных системах наблюдаются большие значения энергии адсорбции атомарного кислорода. Обнаруженная нами корреляция играет важную роль в понимании природы адсорбции атома кислорода на поверхностях (001), (111) и (110) нестехиометрического карбида титана.

В настоящей работе были определены эффективные заряды на атомах титана и углерода, окружающих адатом кислорода в шести реконструкциях поверхности (110), моделирующих лазерное воздействие. На основе DFT-расчетов установлено, что при понижении симметрии решетки, связанном с образованием С-вакансии, в системе  $O/TiC_y(110)$  возрастает перенос заряда от атома титана к атому кислорода. В результате на атоме кислорода накапливается эффективный заряд  $-0.86e$ , что нами связывается с уменьшением дистанции между атомами Ti и O на 10.5%. Рассмотрены возможные механизмы наноструктурирования поверхности (110) карбида титана при воздействии импульсов лазерной плазмы.

## Список литературы

1. Allred A.L. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. **17**, N 3. P. 215.
2. Cardinal S., Malchere A., Garnier V. et al. // *Int. J. Refract. Met. H.* 2009. **27**, N 3. P. 521.
3. Ding X.Y., Luo L., Huang L.M. et al. // *J. All. Compd.* 2015. **619**. P. 704.
4. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // *J. Phys. Condens. Matt.* 2009. **21**, N 39. P. 395502.
5. Ilyasov V.V., Pham K.D., Holodova O.M. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. **351**. P. 433.
6. Ilyasov V.V., Pham K.D., Yalovega G.E. et al. // *Surf. Sci.* 2016. **649**. P. 20.
7. Jiang B., Hou N., Huang S. et al. // *J. Solid State Chem.* 2013. **204**. P. 1.
8. Kaminsky M., Nielsen R., Zschack P. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1982. **21**, N 3. P. 903.
9. Kuramochi H., Takami K., Saito A. et al. // *Appl. Phys. Letters.* 1999. **75**, N 24. P. 3784.
10. Lekatou A., Karantzalis A.E., Evangelou A. et al. // *Mater. Design.* 2015. **65**. P. 1121.
11. Löwdin P.-O. // *Advances in Quantum Chemistry.* **5**. P. 185. Academic Press, 1970.
12. Kumashiro Y. *Electric refractory materials.* CRC Press, 2000.
13. Pei Y., Chen C., Shaha K. et al. // *Acta Mater.* 2008. **56**, N 4. P. 696.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**, N 18. P. 3865.
15. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **100**, N 13. P. 136406.
16. Ruberto C., Lundqvist B.I. // *Phys. Rev. B.* 2007. **75**, N 23. P. 235438.
17. Troullier N., Martins J.L. // *Phys. Rev. B.* 1991. **43**, N 3. P. 1993.
18. Wang L., Fang L.-H., Gong J.-H. // *Trans. Nonferr. Metals Soc.* 2012. **22**, N 1. P. 170.
19. Yang Y., Lu H., Yu C. et al. // *J. Alloy. Compd.* 2009. **485**, N 1–2. P. 542.
20. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Шмаков В.А. и др. // *Российские нанотехнологии.* 2011. № 11/12. С. 65. (Mikolutsky S.I., Khomich V.Yu., Shmakov V.A. et al. // *Nanotechnologies in Russia.* 2011. **6**, N 11/12. P. 733.)

### An ab initio study of the structural and electronic properties of the low-defect TiC (110) surface simulating oxygen adsorption after exposure to laser plasma

V. V. Ilyasov<sup>1</sup>, D. K. Pham<sup>1,a</sup>, A. V. Ilyasov<sup>1</sup>, T. I. Grebenyuk<sup>1</sup>, Chuong V. Nguyen<sup>2,3,b</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Don State Technical University. Rostov on Don 344000, Russia.

<sup>2</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University. Da Nang 59000, Viet Nam.

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Le Quy Don Technical University. Ha Noi 100000, Viet Nam.

E-mail: <sup>a</sup>dinhkhankhang307@gmail.com, <sup>b</sup>chuongnguyen11@gmail.com.

An ab initio simulation of the adsorption of atomic oxygen on the low-defect titanium carbide (110) surface reconstructed by laser radiation was performed. The relaxed atomic structures of the (110) surface of the  $O/Ti_xC_y$  system with Ti and C vacancies observed during the thermal treatment were studied in terms of the density functional theory. DFT calculations of their structural, thermodynamic, and electronic properties were performed. The bond lengths and adsorption energies were determined for various reconstructions of the atomic structure of the  $O/Ti_xC_y(110)$  surface. The effects of the oxygen adatom on the band and electronic spectra of the  $O/Ti_xC_y(110)$  surface were studied. The effective charges on the titanium and carbon atoms surrounding the oxygen atom in various reconstructions were determined. The charge transfer from titanium



to oxygen and carbon atoms was found, which is determined by the reconstruction of the local atomic and electronic structures and correlates with chemisorption processes. The potential mechanisms of laser nanostructuring of the titanium carbide surface were suggested.

*Keywords:* titanium carbide, adsorption, ab initio calculation, surface defect.

PACS: 31.15.A-.

*Received 17 July 2016.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 6. Pp. 550–557.

#### **Сведения об авторах**

1. Илясов Виктор Васильевич — доктор техн. наук, профессор, доцент; e-mail: viily@mail.ru.
2. Фам Динь Кханг — аспирант; e-mail: dinhkhong307@gmail.com.
3. Илясов Алексей Викторович — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник.
4. Гребенюк Татьяна Игоревна — канд. физ.-мат. наук, преподаватель; e-mail: pga26@yandex.ru.
5. Нгуен Ван Чун — канд. физ.-мат. наук, преподаватель; тел.: (+84)949-79-47-86, e-mail: chuongnguyen11@gmail.com.