

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ NiTi(110)

А. В. Бакулин*, С. Е. Кулькова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 25 февраля 2019 г.,
после переработки 5 марта 2019 г.
Принята к публикации 5 марта 2019 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности изучено влияние $3d$ – $5d$ -элементов на энергию адсорбции кислорода на поверхности NiTi(110). Показано, что практически все элементы за исключением нескольких элементов конца d -периодов, если они замещают никель, ведут к увеличению энергии адсорбции, тогда как примеси замещения на титановой подрешетке, наоборот, понижают эту энергию. На основе анализа электронных характеристик поверхности с примесями установлено, что повышение/понижение энергии адсорбции кислорода на NiTi(110) коррелирует с изменением ионного вклада в механизм связи кислорода с поверхностью.

DOI: 10.1134/S0044451019090128

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что интерметаллические сплавы на основе NiTi обладают уникальными механическими свойствами, среди которых эффект памяти формы и сверхпластичность. В этой связи они широко используются в различных отраслях современной индустрии в качестве электрических переключателей, соединительных элементов, предохранителей, тепловых датчиков, регуляторов температуры, антенн для спутников и др. Штифты, различные фиксаторы, дентальные и костные импланты, проволока из нитинола (название, полученное на основе сложения элементов сплава и лаборатории, где он был получен) широко используются в медицине. Взаимодействие между материалом, из которого изготовлен имплант, и тканями человеческого организма является основной проблемой для медицинских приложений. Считается, что биосовместимость NiTi есть результат образования тонкой инертной пленки TiO₂ на его поверхности, которая препятствует выходу никеля [1]. Авторы работы [2] на основе экспериментальных исследований проволок из NiTi с

оксидными слоями разной толщины и термодинамического анализа сделали вывод, что выход Ni на поверхность сплава может быть предотвращен, если она полностью окисляется. Известно, что титан при взаимодействии с кислородом может образовывать на поверхности NiTi шкалу оксидов титана (Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂), которая зависит от способов обработки поверхности [1]. В частности, в работе [2] было показано, что в тонком оксидном слое с недостатком кислорода поверхностная сегрегация никеля в основном осуществляется атомами, тогда как в толстых оксидных слоях — металлическими частицами. В нашей ранней работе [3] были изучены адсорбция кислорода на поверхности NiTi(110) и атомная структура границы раздела сплав–оксид с использованием *ab initio*-метода, что позволило получить дополнительную информацию о сегрегации никеля. В частности, было показано, что в TiO образование одиночных дефектов Ni более предпочтительно, чем в TiO₂, что подтверждает вывод, сделанный в работе [2]. Кроме того, расчеты показали существенное возрастание энергии формирования дефекта в TiO₂, что указывает на повышение энергии активации никелевой диффузии в оксиде. В работе [4] рассматривались механизмы диффузии никеля в NiTi и был сделан вывод о том, что вероят-

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

ность диффузии никеля по собственной подрешетке существенно возрастает при повышении температуры, хотя шестипрыжковый механизм в направлении [001] более предпочтителен при низких температурах.

Улучшение биосовместимости и коррозионной стойкости NiTi является важной задачей современного материаловедения. Последнее может быть достигнуто модификацией поверхности сплава, поскольку только она или несколько поверхностных слоев находятся в контакте с человеческими тканями. Для модификации поверхности используются магнетронное напыление и ионная имплантация биотолерантных химических элементов, которые могут формировать тонкие покрытия на поверхности NiTi. Отметим, что легирование NiTi используется также для управления мартенситным превращением, с которым связан эффект памяти формы [5]. В то же время сегрегация примесей может существенно влиять на адсорбцию кислорода на поверхности сплава, а также на стабильность и прочность интерфейса TiO₂/NiTi. Влияние примесей на адсорбцию кислорода на поверхности NiTi и на адгезионные свойства границ раздела сплава с оксидами и металлами практически не изучалось теоретическими методами. В этой связи целью настоящей работы является сравнительное изучение влияния 3*d*–5*d*-элементов на адсорбцию кислорода на стехиометрической поверхности NiTi(110).

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет атомной и электронной структур стехиометрической поверхности NiTi(110) с примесью в поверхностном слое и адсорбированным кислородом проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [6, 7], реализованным программным кодом VASP [8, 9], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA-PBE [10]. Для моделирования поверхности NiTi(110) использовался подход тонких пленок, разделенных промежутком вакуума не менее 15 Å. Число атомных слоев в пленке было равно 11, при этом положения атомов трех внутренних слоев фиксировались в позициях, соответствующих объемным, а атомы остальных слоев пленки могли смещаться в трех направлениях. Релаксация атомной структуры поверхности проводилась до достижения сил на атомах около 0.01 эВ/Å. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была

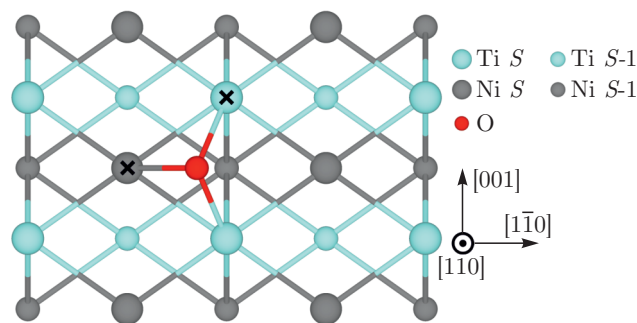


Рис. 1. (В цвете онлайн) Атомная структура поверхности NiTi(110) с кислородом, адсорбированным в наиболее предпочтительной F1-позиции. Позиции примесного атома на обеих подрешетках показаны крестиками

равна 600 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна при расчетах электронной структуры поверхности NiTi(110)-(2 × 2) проводилось с использованием сетки *k*-точек 5 × 5 × 1, полученной по схеме Монхорста – Пака [11]. Отметим, что рассчитанный равновесный параметр решетки B2-NiTi, равный $a = 3.010$ Å, находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 3.015 Å [12].

Энергия адсорбции атома кислорода рассчитывалась по формуле

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

где $E_{O/NiTiX}$ и E_{NiTiX} — полные энергии поверхности с кислородом и примесным атомом в поверхностном слое и без кислорода, а E_{O_2} — полная энергия молекулы кислорода. Множитель 1/2 соответствует адсорбции кислорода на двух поверхностях сплава. Детали расчета адсорбции кислорода на чистой поверхности приведены в работе [3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несколько слов необходимо сказать о результатах расчета энергии адсорбции кислорода на чистой поверхности NiTi(110). Как было показано в нашей ранней работе [3], наиболее предпочтительной позицией для адсорбции кислорода на поверхности NiTi(110) является так называемая трехкратно координированная F1-позиция над треугольником, образованным двумя атомами титана и одним атомом никеля (рис. 1). Атом кислорода, помещенный первоначально в мостиковую позицию между атомами титана и никеля, смещается при релаксации в эту позицию. Отметим, что вывод о предпочтительности данной позиции отличается от полученного ранее в работе [13]. В этой работе наиболее

предпочтительной является мостиковая Ti–Ni-позиция, поскольку атом кислорода лишь незначительно смещается из нее (рис. 4b из работы [13]). Интересно, что энергия адсорбции в мостиковой позиции между атомами никеля (4.30 эВ), полученная в работе [13], лишь на 0.07 эВ по модулю ниже, чем в наиболее предпочтительной позиции. В то же время энергия адсорбции в F1-позиции значительно выше (на 1.10 эВ), чем наибольшая энергия, полученная в [13]. Кроме того, энергия адсорбции кислорода в мостиковой позиции между двумя атомами титана лишь на 0.28 эВ меньше, чем в F1-позиции. Отметим, что данная позиция не рассматривалась в работе [13]. В целом различие в значениях E_{ads} для других позиций, которые изучались в обеих работах, может быть связано как с используемой в работах моделью поверхности, так и с оценкой полной энергии молекулы кислорода. Известно, что энергия связи в молекуле кислорода в спин-поляризованном расчете отличается от эксперимента примерно на 1 эВ. Кроме того, энергия адсорбции кислорода незначительно увеличивается с уменьшением концентрации кислорода на поверхности. Таким образом, мы установили, что кислород на поверхности NiTi(110) предпочитает адсорбироваться в позициях, обогащенных титаном, что согласуется с выводом, сделанным для сплава TiAl [14], а также с экспериментом [15]. Поскольку кислород предпочитает образовывать ионную связь с металлическими поверхностями, он занимает такие позиции, которые позволяют получить необходимые электроны для заполнения его *p*-оболочки. Как следует из настоящих расчетов, кислороду легче получить эти электроны от титана, чем от никеля, поскольку *d*-оболочка последнего элемента практически полностью заполнена. Согласно оценкам переноса заряда по методу Бадера [16], при адсорбции кислорода в F1-позиции титан теряет $1.20e$, тогда как к никелю, напротив, приходит заряд, равный $0.51e$. Несколько меньшие значения, $1.05e$ и $0.48e$, получены методом DDEC6 [17, 18]. В результате формирования оксидов титана на поверхности NiTi(110) происходит обеднение приповерхностной области титаном, что является причиной появления обогащенного никелем слоя, как показано в работах [2, 3]. В дальнейшем влияние примесей рассматривается только в предпочтительной F1-позиции, при этом предполагается, что примесный атом может находиться как на титановой, так и на никелевой подрешетках, как показано на рис. 1.

На рис. 2 приведены результаты расчетов энергии адсорбции кислорода на поверхности NiTi(110),

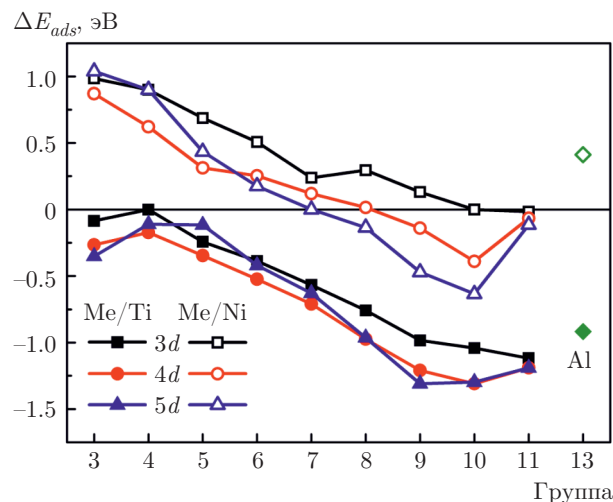


Рис. 2. (В цвете онлайн) Изменение энергии адсорбции кислорода на поверхности NiTi(110) в зависимости от числа *d*-электронов на внешней оболочке примеси, замещающей атомы титана или никеля вблизи позиции адсорбции

когда 3*d*–5*d*-элементы находятся в поверхностном слое вблизи F1-позиции, замещая один из двух атомов титана или атом никеля. На рис. 2 видно, что энергия адсорбции кислорода понижается для всех примесей, если они замещают титан, и, напротив, практически все 3*d*-примеси кроме меди на никелевой подрешетке ведут к увеличению энергии адсорбции кислорода. Тенденции в изменении E_{ads} из-за присутствия 4*d*- и 5*d*-примесей на Ni-подрешетке подобны: примеси начала периодов до элементов 7-ой группы, имеющих пять *d*-электронов на внешней оболочке, увеличивают энергию адсорбции, но с увеличением числа валентных электронов примесного атома наблюдается понижение энергии адсорбции. Это понижение выражено в меньшей степени для *d*-элементов конца периодов, таких как Cu, Ag и Au. Такое поведение обусловлено размерным эффектом, поскольку кислород смещается сильнее от Ag и Au, чем от других элементов, а в случае последнего находится в F1-позиции в смежном треугольнике как на чистой поверхности. Необходимо отметить, что примеси *d*-элементов начала периодов предпочитают занимать подрешетку титана в объемном сплаве NiTi, как и в TiAl [19], но уже для элементов 5-ой группы эта предпочтительность менее выражена и может зависеть от концентрации примеси. Другие элементы, как следует из нашего рассмотрения [20], предпочитают занимать подрешетку Ni.

Чтобы объяснить тенденции в энергетике связи кислорода с легированной поверхностью NiTi(110), необходимо проанализировать изменения в плотностях электронных состояний (ПЭС) поверхностных

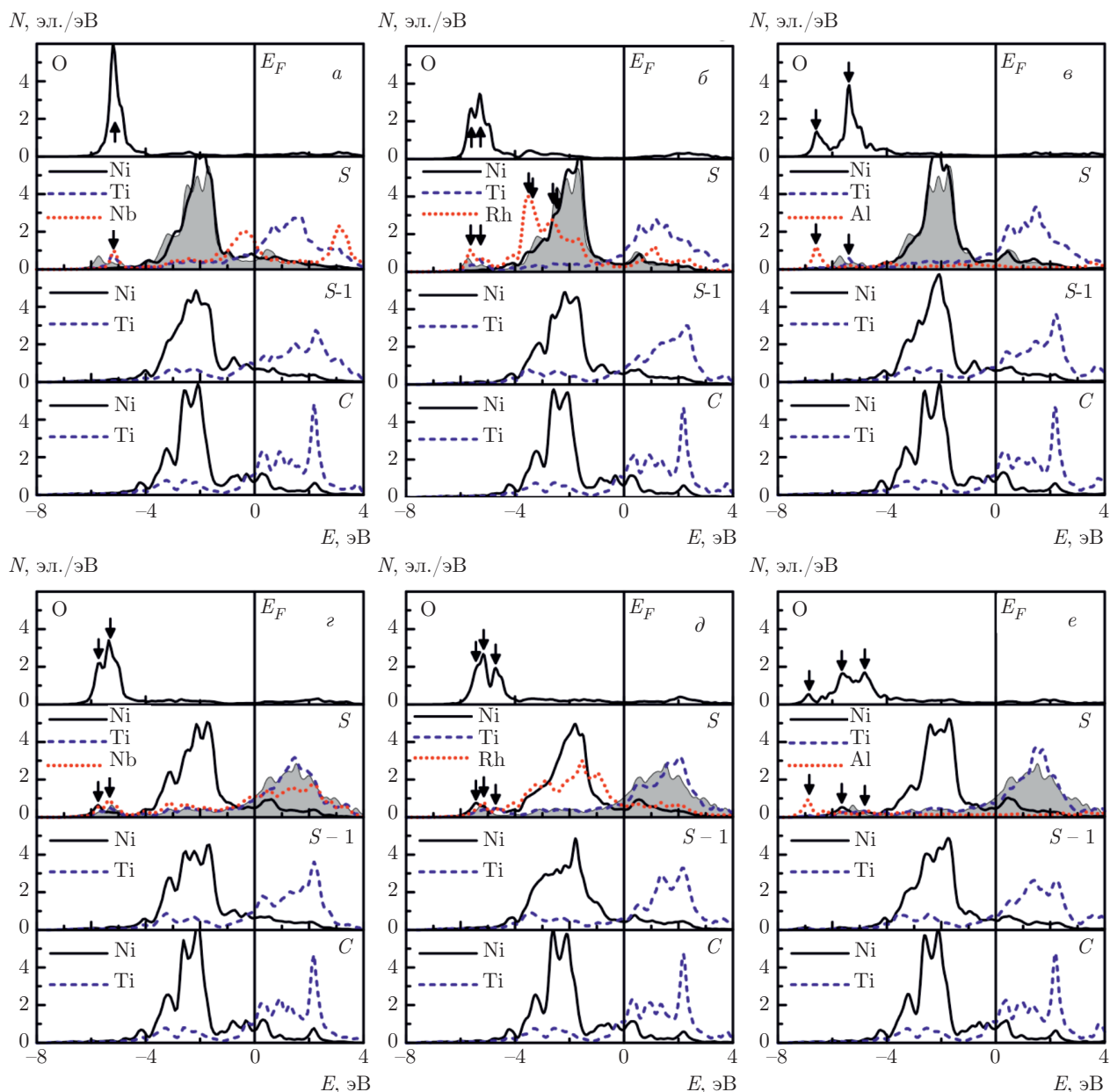


Рис. 3. (В цвете онлайн) Локальные ПЭС поверхностных и подповерхностных атомов при адсорбции кислорода на поверхности $\text{NiTi}(110)-(2 \times 2)$ с примесями: Nb, Rh и Al на подрешетке Ni (a–в); Nb, Rh и Al на подрешетке Ti (г–е). Символы S, S – 1 и C обозначают поверхностные, подповерхностные и объемные слои

атомов. На рис. 3a–в представлены соответствующие ПЭС атомов поверхностных (S) и подповерхностных (S – 1) слоев, когда примеси Nb, Rh и Al находятся на Ni-подрешетке, как показано на рис. 1. Отметим, что для сравнения наряду с примесями d-металлов, мы рассмотрели Al, который, как и Ti, отличается высоким сродством к кислороду. Как видно на рис. 3a, узкая валентная 2p-зона кислорода лежит ниже дна валентных зон поверхностных

атомов Ti и Nb при энергиях от –6 эВ до –4 эВ. Поскольку 2s-зона кислорода расположена значительно ниже, при энергиях порядка –19 эВ, она не представлена на данном рисунке. Известно, что взаимодействие кислорода с металлами индуцирует небольшие пики, отщепленные от дна их валентной зоны. Так, небольшой пик Ti отщепленных состояний расположен при энергиях от –5.5 эВ до –4.5 эВ, где как раз находится 2p-зона кислорода. Посколь-

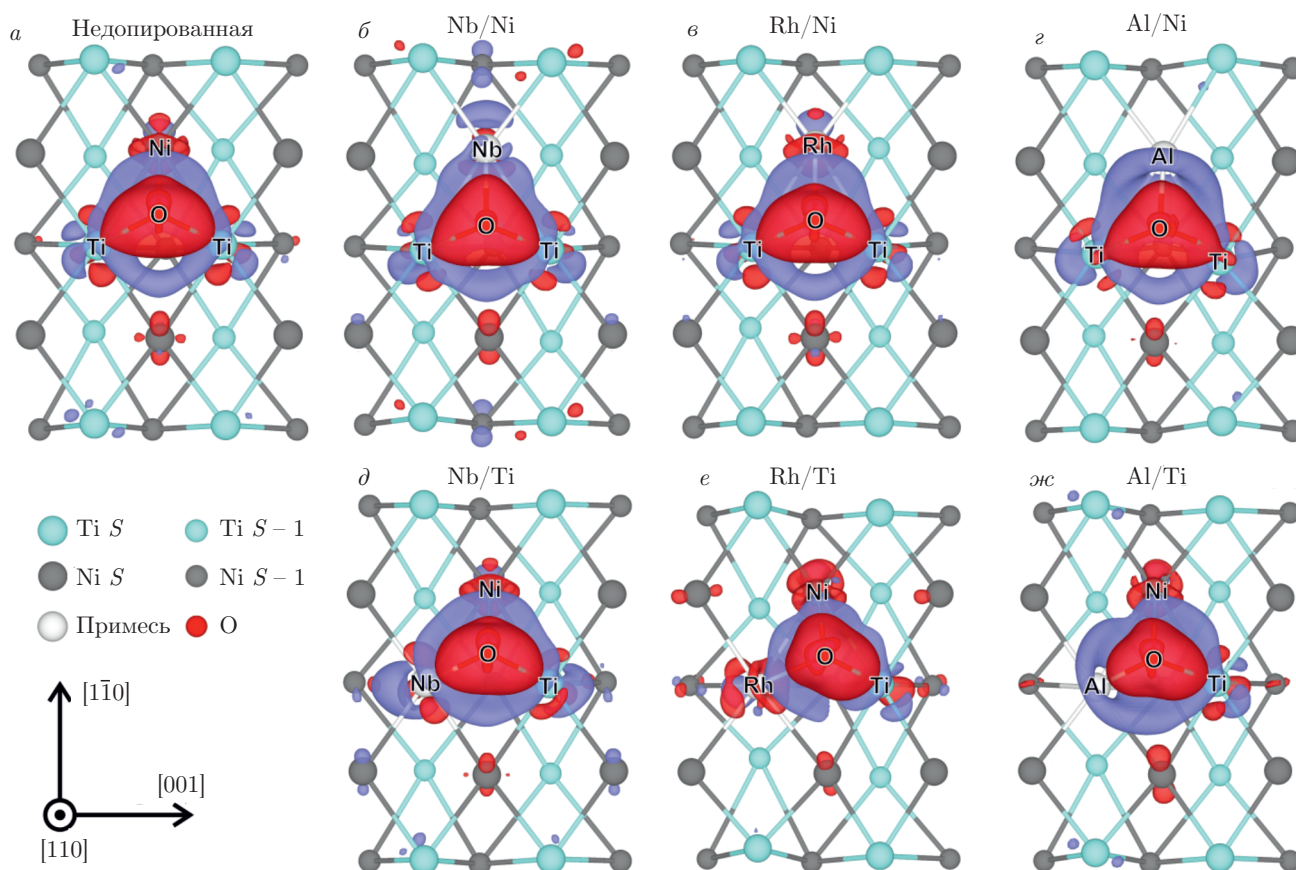


Рис. 4. (В цвете онлайн) Распределение разности зарядовой плотности ($\Delta\rho = \rho_O + \rho_{TiNiX} - \rho_{O/TiNiX}$) для чистой поверхности (а) и поверхности с примесями на подрешетках Ni (б-г) и Ti (д-ж). Области аккумуляции и ухода заряда показаны красным и синим цветом. Показанные поверхности постоянной плотности заряда соответствуют заряду 0.025 эл./\AA^3

ку Nb имеет на один электрон больше, чем Ti, его валентная зона сдвигается от уровня Ферми (E_F) в сторону отрицательных энергий, при этом отщепленный пик Nb также находится практически при тех же энергиях, что и пик Ti. Напомним, что появление низколежащих состояний и формирование псевдощели между ними и остальной зоной является указанием на изменение химической связи от металлической к ионно-ковалентной вследствие начального этапа окисления поверхности. Как видно на рис. 3а, валентная зона ниобия имеет выраженную двугорбую структуру, при этом в пик ПЭС Nb при энергии -0.4 эВ основной вклад дают связующие состояния, тогда как пик при энергии около 3.2 эВ обусловлен антисвязующими состояниями. Поскольку имеется лишь небольшая плотность состояний Ti и Nb до уровня Ферми, гибридационный вклад в энергию связи кислорода с поверхностью мал, а при энергиях от уровня Ферми до -4.0 эВ наблюдается лишь небольшая плот-

ность состояний кислорода. Отметим, что замещенный атом никеля, чья плотность дана серой заливкой, напротив, имеет в этом интервале энергий широкий пик, центрированный при -2.0 эВ . Близкое расположение центров тяжести зон никеля и кислорода указывает на большую энергию гибридизации [21, 22], однако не все состояния Ni могут быть вовлечены во взаимодействие, а только неспаренные d -электроны. В результате гибридационные вклады O-Ni и O-Ti в энергию связи кислорода с чистой поверхностью практически одинаковые, на что указывает расчет заселенности орбиталей (overlap population) на связях ($0.47e$ для O-Ti и $0.48e$ для O-Ni). В то же время ионность связи O-Ti значительно выше, чем O-Ni. Это наглядно видно на рис. 4а, на котором приведено распределение разности зарядовых плотностей для нелегированной поверхности. Напомним, что электроотрицательность (χ) атомов титана и никеля равна соответственно 1.54 и 1.91. В то же время, на рис. 4б видно, что об-

ласть аккумуляции заряда вокруг кислорода сильнее распространяется в сторону Nb (χ на 0.31 меньше, чем у Ni) по сравнению с соответствующей областью для Ni на чистой поверхности. Это позволяет сделать вывод о том, что ионность связи O–Nb также выше, чем O–Ni. Отметим, что длина связи O–Nb (2.14 Å) больше, чем длина связи O–Ti (1.93 Å), хотя разница в ковалентных радиусах двух элементов составляет лишь 0.02 Å, что указывает на более сильное взаимодействие титана с кислородом. Как показал расчет переноса заряда по двум схемам (Бадера и DDEC6), к кислороду приходит больший на 0.1e заряд в присутствии ниобия на подрешетке никеля. Отметим, что другие атомы никеля как поверхностного, так и подповерхностного слоев также вовлечены во взаимодействие с кислородом, однако оно является не прямым, а через гибридизацию с орбиталями поверхностных атомов титана или ниобия. Межатомное расстояние между кислородом и ближайшими поверхностными атомами никеля составляет 3.13–3.68 Å, что больше суммы их ионных радиусов и исключает прямое взаимодействие с кислородом. На рис. 3а видно, что ПЭС ближайшего к кислороду поверхностного атома никеля на легированной поверхности лишь незначительно отличается от ПЭС Ni на чистой поверхности. В целом при замещении никеля ниобием химическая связь кислорода с NiTi(110) становится сильнее по сравнению с чистой поверхностью, поскольку он взаимодействует с тремя атомами с практически незанятыми валентными зонами, что способствует усилению ионной составляющей в механизме связи (рис. 4б) и повышению энергии адсорбции кислорода (рис. 2).

Если на Ni-подрешетке находится Rh (рис. 3б), то наблюдается более выраженное смещение центра тяжести занятой части его валентной зоны от уровня Ферми, чем в случае Nb. Более того, основной пик ПЭС родия смещен в сторону отрицательных энергий на 1.7 эВ относительно пика ПЭС никеля. Это должно приводить к усилению гибридизации между s -, d -орбиталями Rh и $2p$ -зоной O, тем более, что у Rh большее число неспаренных электронов. Видно, что в интервале энергий от -4.0 эВ до -1.0 эВ состояния кислорода становятся более выраженными и имеют пики ПЭС при тех же энергиях, что и на ПЭС Rh. Отщепленный пик ПЭС родия также смещен сильнее в сторону отрицательных энергий, чем пик ПЭС титана, что приводит к расщеплению основного пика ПЭС кислорода при энергии -5.4 эВ. В целом тонкая структура локальных ПЭС Rh и O хорошо коррелирует. Однако детальный анализ СОНР (crystal orbital Hamilton population) [23, 24]

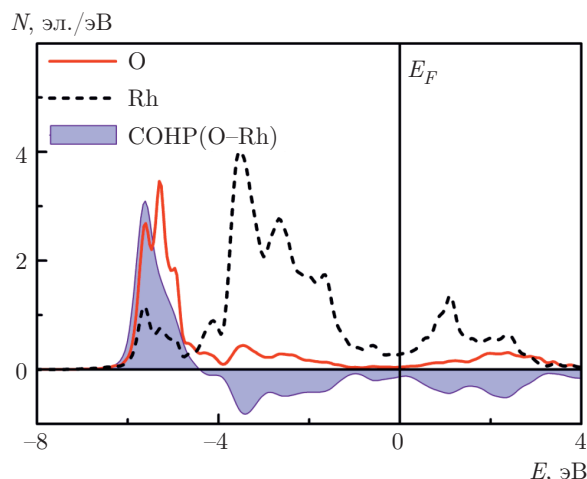


Рис. 5. (В цвете онлайн) Плотности электронных состояний атомов кислорода и родия (подрешетка Ni) и СОНР для связи O–Rh, показанная заливкой

показывает, что состояния в интервале энергий от -4.0 эВ до -1.0 эВ являются разрыхляющими, что видно на рис. 5, и не дают вклад в химическую связь кислорода с родием. Отметим также, что заселенность орбиталей на связи O–Rh понижается на 7.7% по сравнению с данной характеристикой на связи O–Ni на чистой поверхности. Перенос заряда к кислороду от поверхности, легированной родием ($\chi = 2.28$) или элементами, расположенными справа от него в периодической таблице, незначительно уменьшается (рис. 4в). Оба фактора и определяют понижение энергии адсорбции кислорода в данном случае.

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда никель замещается алюминием, который, как и титан, имеет химическое сродство к кислороду. На рис. 3в видно, что появление Al в поверхностном слое ведет к формированию сильной связи O–Al. Известно, что делокализованные s -, p -орбитали Al легче вовлекаются во взаимодействие с $2p$ -состояниями O, чем локализованные d -состояния Ti. Это подтверждается появлением отщепленных низколежащих состояний Al, пик которых расположен ниже по энергии (-6.6 эВ), чем пик Ti (-5.3 эВ). Соответствующие пики показаны стрелками на рис. 3в. В результате взаимодействия с металлами $2p$ -зона O расщепляется и становится двугорбой с пиками при упомянутых выше энергиях. Отметим, что длина связи O–Al примерно на 0.1 Å меньше, чем O–Ti (1.87 Å). Хотя заселенность орбиталей на связи O–Al увеличивается на 34.2% по сравнению с заселенностью орбиталей на связи O–Ti, вклад в химическую связь за счет

гибридизации $2p$ -состояний O с s -, p -орбиталями Al меньше, чем с s -, d -орбиталями Ti. Как показал анализ зарядового переноса по методу Бадера, к кислороду в присутствии алюминия приходит заряд порядка $1.3e$. Следует заметить, что перенос заряда от титана слабо зависит от примеси. Таким образом, усиление ионного вклада (рис. 4з) частично компенсируется уменьшением гибридационного вклада. При этом энергия адсорбции также повышается, как и в случае ниобия.

В случае Nb на Ti-подрешетке (рис. 3з) ПЭС кислорода понижается и незначительно расщепляется, что обусловлено смещением Ni-пика примерно на 0.3 эВ относительно отщепленного пика, в который основной вклад дают Ti и Nb (показаны стрелками на рис. 3з). Число занятых состояний Nb уменьшается (пик под уровнем Ферми, отмеченный выше на рис. 3а, менее выражен и смещен в сторону положительных энергий), а отщепленный пик Nb сдвинут на 0.2 эВ от уровня Ферми по сравнению со случаем, когда он находится на Ni-подрешетке. Длина связи O–Nb равна 1.98 Å, что существенно меньше, чем в предыдущем случае. Это указывает на то, что взаимодействие O–Nb усиливается. На рис. 4д видно, что область аккумуляции заряда вокруг кислорода лишь незначительно отличается от соответствующей для чистой поверхности. В то же время усиление связи Nb как с Ti, так и с Ni приводит к меньшему (примерно на 10.3%) переносу заряда к кислороду. В целом уменьшение энергии адсорбции кислорода обусловлено понижением ионного вклада в химическую связь.

В случае Rh на Ti-подрешетке (рис. 3д) его состояния, как отмечалось выше, находятся практически при тех же энергиях, что и состояния Ni. Последнее заставляет их конкурировать за взаимодействие с кислородом. Видно, что число состояний кислорода в интервале энергий, где находятся валентные зоны Rh и Ni, увеличивается, что должно указывать на повышение гибридационного вклада в энергию связи, однако согласно анализу СОНР состояния выше -4.0 эВ являются разрыхляющими. В то же время перенос заряда к кислороду уменьшается на 0.10 – $0.15e$ в зависимости от метода оценки. Как видно на рис. 4е, область аккумуляции заряда распространяется сильнее в сторону Ti. Анализ структурных параметров показывает, что примесный атом смещается в сторону объема, что ведет к увеличению длины связи O–Rh (2.21 Å), которая на 0.32 – 0.36 Å больше, чем длина связи O–Ni или O–Ti. Отметим, что расстояние от кислорода до поверхности также увеличивается с заполнением d -оболочки

примесей. Таким образом, независимо от занимаемой подрешетки Rh понижает энергию адсорбции кислорода.

Если Ti замещается Al, то ПЭС кислорода еще существенно понижается и становится более размытой, при этом появляется практически отщепленный пик при энергии -6.8 эВ, обусловленный его взаимодействием с алюминием. На рис. 3е видно, что низколежащие Al-состояния распространяются до -7.6 эВ. В то же время ПЭС никеля изменяется не столь существенно по сравнению с соответствующей кривой на чистой поверхности, что указывает на незначительное изменение O–Ni-гибридизации. Ионный вклад понижается в меньшей степени, чем в случае Rh на Ti-подрешетке, поскольку Al теряет практически столько же электронов, как и Ti (порядка $1.25e$). Отметим, что не весь заряд от данных атомов приходит на кислород. Основной причиной существенного понижения энергии адсорбции кислорода в этом случае является понижение гибридационного вклада O–Al, как отмечалось выше. Отметим также, что ПЭС атомов подповерхностных слоев ранее не обсуждались, поскольку их изменение, как видно на рис. 3, выражено в меньшей степени, чем для поверхностных атомов.

В заключение отметим, что тенденции в изменениях локальных ПЭС поверхностных атомов кислорода и металлов остаются практически аналогичными при замещении изоэлектронными примесями. Повышение энергии адсорбции примесями конца $3d$ -периода (рис. 2) объясняется большей химической активностью данных элементов. Известно, что как железо, так и кобальт образуют оксиды легче, чем изоэлектронные им $4d$ – $5d$ -металлы. То же самое следует отметить и в отношении $5d$ -элементов начала периода, для которых расчеты показывают большее повышение энергии адсорбции, чем для $4d$ -элементов начала периода.

Необходимо отметить, что упомянутая выше такая характеристика, как заселенность орбиталей, часто используется для оценки гибридационного вклада в химическую связь, хотя она может быть недостаточно точной. Гибридационный и ионный вклады в энергию связи кислорода с поверхностью NiTi(110) для рассмотренных примесей схематично представлены на рис. 6. Увеличение заселенности орбиталей на 38.8% для связи Ti–Nb и на 27.4% для Ti–Rh, когда примесь замещает никель, по сравнению с данной характеристикой для связи Ti–Ni на чистой поверхности отражает тот факт, что большее число электронов может вовлекаться во взаимодействие с кислородом. Действительно в случае ниобия

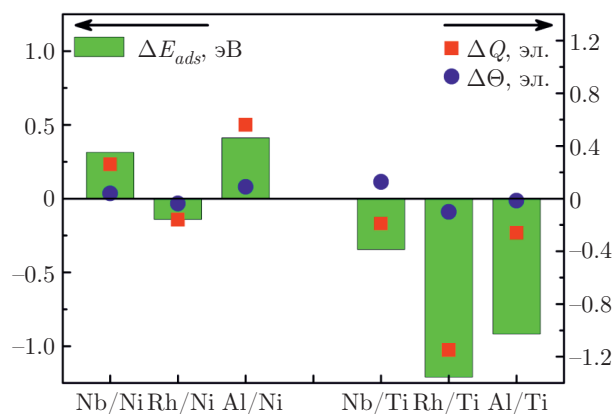


Рис. 6. (В цвете онлайн) Изменение энергии адсорбции кислорода на поверхности NiTi(110) при легировании поверхности Nb, Rh и Al, а также изменения зарядового переноса к кислороду (ΔQ) и занятости перекрывания ($\Delta \Theta$) орбиталей кислорода и атомов примеси

на Ni-подрешетке наблюдается повышение как гибридационного, так и ионного вклада, что хорошо коррелирует с увеличением энергии адсорбции (рис. 6). Хотя заселенность орбиталей поверхностных атомов в случае Rh на Ni-подрешетке повышается на поверхности без кислорода, однако суммарное значение заселенности орбиталей на связях O–Me изменяется лишь незначительно по сравнению с чистой поверхностью. В то же время, как показано на рис. 6, ионный вклад также понижается на легированной родием поверхности, что коррелирует с понижением энергии адсорбции. Если примеси *d*-металлов находятся на Ti-подрешетке, то заселенность орбиталей на поверхности без кислорода также увеличивается, как и в предыдущем случае, на 32.8% (Nb–Ni) и 11.1% (Rh–Ni). При этом гибридационный вклад в энергию связи кислорода с поверхностью увеличивается существенно в случае ниобия и незначительно понижается при легировании поверхности родием. Однако, как видно на рис. 6, уменьшение ионного вклада более существенно для рассмотренных примесей на Ti-подрешетке. В случае Al на обеих подрешетках тенденции в изменении гибридационного и ионного вкладов совпадают.

Мы не обсуждаем результаты, полученные для других примесей, поскольку установленные тенденции остаются справедливыми. Кроме того, заметим, что мы не учитывали механический вклад в энергетику связи кислорода с поверхностью аналогично тому, как это было сделано в нашей ранней работе [25], поскольку в данном случае он на порядок меньше, чем химический. Также не обсуждается влияние

примеси на энергетику связи кислорода с поверхностью, если она находится в подповерхностном слое, поскольку в этом случае ее эффект существенно менее выражен. Считается, что увеличение энергии адсорбции кислорода может служить указанием на повышение коррозионной стойкости сплава, однако такая корреляция нуждается в дальнейшем изучении. Необходимо отметить, что, как было показано в нашей работе [26], примеси Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W способствуют повышению энергии образования кислородных вакансий в TiO₂. Последнее означает замедление окисления сплава вследствие подавления диффузии кислорода через оксид к границе раздела. Известно, что более медленный рост оксидной пленки является благоприятным для формирования полностью стабилизированного оксида титана на поверхности NiTi [27], при этом появляется возможность релаксации напряжений на интерфейсе сплав–оксид, что является важным для прочности этих границ раздела.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное изучение влияния *3d–5d*-элементов на энергию адсорбции кислорода на стехиометрической поверхности NiTi(110) методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности. Установлено, что *3d–5d*-примеси на подрешетке Ni за исключением нескольких элементов конца *d*-периодов ведут к увеличению энергии адсорбции, тогда как она понижается для примесей на подрешетке Ti. Показано, что уменьшение энергии адсорбции кислорода выражено в меньшей степени для примесей групп 3–5, если они занимают наиболее предпочтительную подрешетку Ti. Примеси середины и конца *d*-периодов предпочитают замещать Ni, при этом первые незначительно повышают энергию адсорбции, а вторые, напротив, ее понижают, но в значительно меньшей степени, чем в случае их нахождения на подрешетке Ti. Для сопоставления рассмотрено влияние на энергию адсорбции *p*-элемента, такого как Al, который имеет высокое сродство к кислороду. Установлено, что Al на подрешетке Ni повышает, а на подрешетке Ti понижает энергию адсорбции кислорода. На примере примесей Nb, Rh и Al проведен анализ изменений плотностей электронных состояний поверхностных атомов, разности зарядовой плотности, зарядового переноса, заселенности орбиталей на связях кислорода с металлами и других свойств по сравнению с соответствующими характеристиками для чистой поверхности.

Увеличение числа состояний при энергиях от -4.0 эВ до 0.0 эВ, обнаруженное на ПЭС кислорода, не всегда свидетельствует о большем гибридном вкладе в энергетическую связь с поверхностью, поскольку гибридные состояния при этих энергиях могут являться разрыхляющими, как показано в случае Rh. Изменение ионного вклада при легировании поверхности хорошо коррелирует с разницей в электроотрицательностях примесного атома и атома им заменяемого: в случае Nb, имеющего электроотрицательность больше, чем у Ti, он понижается, но повышается в случае замещения Ni с большей электроотрицательностью. Такая же тенденция прослеживается для других примесей. Резкое повышение энергии адсорбции в случае примесей Ag и Au на подрешетке Ni по сравнению с Pd и Pt обусловлено размерным фактором, а именно, большим смещением атома кислорода в сторону от примеси и, как следствие, значительным усилением его взаимодействия с двумя атомами титана. В целом показано, что повышение/понижение энергии адсорбции кислорода на NiTi(110) коррелирует с изменением ионного вклада в механизм связи кислорода с поверхностью.

Финансирование. Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00064_а), а также в рамках проекта III.23.2.8 Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук и программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Shabalovskaya, J. Anderegg, and J. Van Humbeeck, *Acta Biomaterialia* **4**, 447 (2008).
2. H. Tian, D. Schryvers, D. Liu et al., *Acta Biomaterialia* **7**, 892 (2011).
3. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., *Physica B* **426**, 118 (2013).
4. A. V. Bakulin, T. I. Spiridonova, and S. E. Kulkova, *Comput. Mater. Sci.* **148**, 1 (2018).
5. В. Г. Пушкин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин, *Переходные явления и мартенситные превращения*, УРО РАН, Екатеринбург (1998).
6. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
7. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
8. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
9. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
12. E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, seventh ed., Butterworth-Heinemann, London (1992).
13. M. Nolan and S. A. M. Tofail, *Biomaterials* **31**, 3439 (2010).
14. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, Ц. М. Ху и др., *ЖЭТФ* **147**, 292 (2015).
15. M. Pohl, T. Glogowski, S. Kühn et al., *Mater. Sci. Eng. A* **481–482**, 123 (2008).
16. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
17. N. G. Limas and T. A. Manz, *RSC Adv.* **6**, 45727 (2016).
18. T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
19. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **154**, 1136 (2018).
20. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., *Mater. Today: Proc.* **2S**, 615 (2015).
21. B. Hammer and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).
22. В. Е. Егорушкин, С. Е. Кулькова, Н. В. Мельникова и др., *ЖЭТФ* **128**, 403 (2005).
23. R. Dronskowski and P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
24. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougreeff et al., *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
25. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, S. S. Kulkov et al., *Phys. Scr.* **90**, 094010 (2015).
26. F. P. Ping, Q. M. Hu, A. V. Bakulin et al., *Intermet.* **68**, 57 (2016).
27. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar et al., *Biomaterials* **23**, 4863 (2008).