

ИНТЕРМЕТАЛЛИД TiAl: ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ¹ЛЕКОМЦЕВА А. А., ²ДОБЫШЕВА Л. В.¹ Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Проведены первопринципные расчёты электронной структуры интерметаллида γ -TiAl в сравнении с чистыми Ti и Al. Обсуждена взаимосвязь кристаллической структуры, элементного состава и электронной структуры в γ -TiAl. Получены энергии внутренних уровней электронов с учётом возбуждённого состояния, которое характерно для метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), и получены химические сдвиги основных линий РФЭС для γ -TiAl относительно чистых компонент Ti и Al. Результаты согласуются с результатами экспериментов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: интерметаллид, электронная структура, теория функционала плотности, метод FP LAPW, рентгеноэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного общества неразрывно связано с открытием новых материалов с особыми свойствами. Сначала они привлекательны для фундаментальной науки, позже становятся базисом для разработки инновационных технологий и использования на практике на благо человека.

В технике и промышленности всё шире применяются интерметаллиды. К этому типу соединений относятся в частности алюминиды переходных металлов, которые обладают многими ценными свойствами: низкой плотностью, высокой температурой плавления, хорошими прочностными характеристиками. Интерметаллическая система Ti-Al в последние годы была предметом многих исследований. Благодаря низкой плотности и текучести материалы на основе γ -TiAl выделяются среди других сплавов [1]. Пористые сплавы на основе Ti-Al показывают высокие фильтрационные свойства [2]. В работе [3] были получены перспективные нанопористые оксидные плёнки при анодировании TiAl в электролитах.

Однако недостаточная пластичность, а также низкая коррозионная стойкость при повышенных температурах ограничивают использование этой системы [4, 5], и проблемы со сплавами на основе γ -TiAl остаются нерешёнными, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические работы [1, 2, 6–9]. В работах [10–12] детально исследуется с помощью DFT расчётов адсорбция кислорода на поверхности γ -TiAl с целью повысить коррозионную стойкость при высоких температурах. В [13] исследуются особенности формирования оксидов на поверхности и внутренних интерфейсах допированных сплавов Ti-Al. Описанию и объяснению экспериментов, возможному улучшению коррозионной стойкости посвящены теоретические работы по исследованию химической связи и стабильности границ в присутствии вакансий [14], при допировании [9, 15, 16]. В статье [17] сообщается о DFT исследовании электронной структуры и переноса заряда в TiAl.

Поскольку деформационные и коррозионные свойства зависят от элементного состава и кристаллической структуры, небольшие изменения состава и вариации обработки могут значительно улучшить потребительские свойства, как показано, например, для Ti-Al системы в [9, 13]. Так как TiAl имеет широкую область гомогенности [18], можно варьировать состав,

включая допирование другими элементами, с сохранением кристаллической структуры. В свою очередь такие исследования требуют развития способов контроля состава и химического состояния образцов.

В данной работе изучается возможность теоретического предсказания энергии внутренних электронных уровней в системе Ti-Al при изменении состава и кристаллической структуры. Эти величины связаны с химическим сдвигом, измеряемым с помощью неразрушающего метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), при этом по положениям и интенсивностям рентгеноэлектронных пиков можно судить об элементном составе образцов, а химические сдвиги могут помогать в оценке фазового состава образцов и определении особенностей химических связей. К примеру, в работе [3] среди прочих методов используется метод РФЭС для оценки элементного состава, но на химические сдвиги элементов внимание не обращалось.

Цель работы – определить возможность предсказания величин химических сдвигов для системы Ti-Al и определить правильный способ их расчёта для интерпретации экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров образцов с неизвестным фазовым составом.

В работе проведены первопринципные расчёты электронной структуры для чистых титана и алюминия и для интерметаллида γ -TiAl. Изучены особенности межатомного взаимодействия в интерметаллиде по сравнению с чистыми компонентами. Проведены расчёты энергий внутренних электронных уровней Al 2s, Al 2p_{1/2}, Al 2p_{3/2} и Ti 3s с учётом дырки на уровне. Исследован способ расчёта химических сдвигов в этой системе и проведено сравнение результатов с экспериментальными данными РФЭС.

1. МЕТОД РАСЧЁТА

1.1. РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Для расчёта электронной структуры использовался метод APW+lo (augmented plane wave plus local orbitals), реализованный в пакете программ WIEN2k-19 [19, 20], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейаризованных присоединённых плоских волн (FP LAPW). В этом методе элементарная ячейка делится на две области: неперекрывающиеся атомные сферы (маффин-тин сферы) и межатомное пространство. Волновые функции раскладываются по сферическим гармоникам внутри и по плоским волнам (e^{ikr}) вне сфер, эти разложения сшиваются на границах сфер. Для учёта обменно-корреляционной энергии использовалось обобщённое градиентное приближение (generalized gradient approximation – GGA) в PBE-параметризации [21]. Параметры вычислительной схемы выбираются стандартным для этого метода образом с проверкой на сходимость: радиусы маффин-тин сфер R_{MT} варьировались: 2.21, 2.33, 2.4, 2.5 а.е.; разложение волновых функций валентных электронов в атомных сферах ограничено $l_{max} = 10$; разложение волновых функций вне сфер ограничено вектором обрезания $K_{max} = 7.0/R_{MT}(\min\{Al, Ti\})$; зарядовая плотность раскладывается по ряду Фурье до $G_{max} = 12$; количество k-точек в зоне Бриллюэна выбиралась из требования необходимой точности, которое было различным на разных стадиях (в частности, расчёты плотности электронных состояний требовали максимального количества k-точек).

Реальное вещество при расчёте моделируется периодическим кристаллом, состоящим из элементарных ячеек, бесконечно транслируемых в трёхмерном пространстве. Конечно, упорядоченного бесконечного кристалла именно с таким выбранным расположением атомов не существует, но, как показывает практика подобных расчётов, для исследования многих свойств даже полностью разупорядоченный сплав можно моделировать упорядоченной структурой, а влияние эффектов дальнего окружения можно оценить, проводя расчёты структур с таким же локальным, но с другим дальним окружением.

1.2. РАСЧЁТ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцы облучают рентгеновским монохроматическим излучением, с внутренних уровней атомов выбиваются электроны, и измеряется кинетическая энергия электронов, вылетевших из образца. Таким образом, в РФЭС измеряется энергия связи электронов $E_{binding} = E_{Xray} - E_{kin} - A$, где A – работа выхода для используемого спектрометра, не зависящая от исследуемого вещества. Изменение энергии связи электрона на внутреннем уровне атома при изменении его ближайшего окружения называется в методе РФЭС химическим сдвигом.

Возбуждённое состояние, образующееся при выбивании электрона с внутреннего уровня атома γ -квантом, учитывается в приближении переходного состояния, предложенного группой Слэтера [22] первоначально для метода X_α . Как было показано в [23], переходное состояние Слэтера справедливо также и для DFT методов безотносительно формы обменно-корреляционного потенциала.

В начальный период развития этого подхода термин "переходное состояние" относился к вычислительной энергии ионизации, когда рассматривается полная энергия систем с N и $N-1$ электронами, т.е. нейтрального атома и иона. При этом математически решение такой задачи оставалось на том же, строгом, уровне точности, т.к. рассчитывались основные состояния системы. Сначала рассматривалась в общем виде зависимость полной энергии атома (или иона) E от заполнения f_α собственного состояния Кона-Шэма

$$\frac{\partial E(f_\alpha)}{\partial f_\alpha} = e_\alpha(f_\alpha), \quad (1.1)$$

здесь e_α – собственное значение, зависящее от заполнения.

Для расчёта энергии ионизации уравнение (1.1) интегрируется от иона к атому:

$$E_\alpha(0) - E_\alpha(-1) = \int_{-1}^0 \frac{\partial E}{\partial f_\alpha} df_\alpha = \int_{-1}^0 e_\alpha(f_\alpha) df_\alpha = e_\alpha(-1/2). \quad (1.2)$$

В последнем равенстве предполагается, что собственное значение зависит линейно от заполнения. Многочисленная и длительная практика использования этого подхода подтверждает эту линейность. Из уравнения (1.2) видно, почему расчёт таким способом является более хорошим приближением для вычисления возбуждённого состояния, чем расчёты с использованием полной дырки.

Позднее таким же образом начали рассчитывать свойства, связанные с возбуждением дырки внутреннего уровня. Эти решения уже нельзя рассматривать как "честный" поиск минимума функционала плотности, рассчитываются квази-основные состояния, т.к. заполнение уровней не соответствует функции Ферми, и понятно, что они не являются стационарными состояниями.

При этом только практика использования показывала как нужно рассчитывать спектры с возбуждёнными внутренними уровнями, без строгого обоснования. К примеру, в работе [24] было показано сравнением разных расчётов, что, если спектры поглощения хорошо описываются в приближении Слэтера, то для описания эмиссионных спектров (электрон с вышележащих уровней заполняет дырку) нужно использовать основное состояние, без учёта дырки на внутреннем уровне. Практически без объяснений авторами было предложено правило использования конечного состояния. К примеру, сателлит, связанный с двумя дырками на уровне, соответственно был описан и объяснён с использованием конечного состояния с одной дыркой.

В работе [25] проведено сравнение экспериментального ELNES спектра L3 края меди с рассчитанными спектрами для различных заполнений уровня, рассматривались дырки от 0 до 1. Показано, что наилучшее совпадение с экспериментом имеет половинная дырка, т.е. переходное состояние Слэтера. В работе [26] проведено сравнение подходов полной и половинной дырки и показано что второй намного лучше описывает XAS (работа проведена

для воды и льда). В работе [27] показано, что использование GGA+1/2 вместо изначального LDA+1/2 даёт более точные результаты в расчётах энергии возбуждённых состояний, причём вначале авторы вычисляют энергию ионизации, а потом переходят к нестационарным состояниям для определения ширины щели, т.е. ставят дырку на вершину валентной зоны и электрон на дно зоны проводимости.

Для моделирования процесса рентгеноэлектронной спектроскопии в ячейке, состоящей из нескольких элементарных, выделяется один атом (искусственно убирается симметрия между эквивалентными атомами) и на нём вводится частичное заполнение электронами исследуемого уровня. Для сохранения зарядовой нейтральности ячейки при введении дырки на уровень используется добавочная электронная плотность, размазанная по ячейке.

В данной работе для изучения электронной структуры рассматривается идеальный кристалл, и рассчитываются основное состояние электронов (т.е. электронные состояния при температуре $T = 0$ К) стандартным DFT методом расчёта (раздел 1.1) и возбуждённые состояния (т.е. ионизированные состояния для вычисления энергии электронных уровней, измеряемой методом РФЭС) по вышеописанному методу Слэтера (раздел 1.2). Таким образом, расчёт энергии уровня проводится в приближении упорядоченного расположения дырок по кристаллу. При этом важно, чтобы дырки были на достаточно далёком расстоянии друг от друга и не взаимодействовали между собой. Влияние этого фактора будет исследовано в данной статье. Необходимый уровень точности расчёта химического сдвига определяется точностью измерения в эксперименте, которая в большинстве электронных спектрометров не лучше 0.1 эВ.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Al, Ti И TiAl

Титан при нормальных условиях имеет гексагональную плотноупакованную решётку (гексагональная сингония, пространственная группа $S6mmc$, символ Пирсона hP2) [28, 29]. У алюминия – кубическая гранецентрированная решётка [30]. Алюминид титана (γ -TiAl) обладает упорядоченной тетрагональной структурой типа AuCu (символ Пирсона tP4) [18], в которой слои из атомов титана и алюминия чередуются.

Несмотря на то, что решётки кажутся разными (гексагональная, гранецентрированная, тетрагональная), ближайшее окружение атомов сходно за исключением элементного состава (табл. 1). На рис. 1 приведены ячейки Ti, Al и TiAl, причём показаны атомы только ближайшего окружения центрального атома. Если в TiAl в качестве центрального атома выбран атом Al, структура окружения будет аналогичной.

Для Al, Ti и TiAl были получены зависимости полной энергии от объёма и отношения c/a , минимумы соответствуют равновесным значениям параметров решётки для используемого приближения обменно-корреляционного потенциала [21] (табл. 1).

Таблица 1

Ближайшее окружение атомов в Ti, TiAl и Al. Расчётные (полученные в данной работе) и экспериментальные параметры решётки $a = b, c$ (нм)

Вещество	Атом	Окружение (расстояние, нм)	Параметры решетки (a, c, нм)	
			расчёт	эксперимент
Ti	Ti	12 соседей: 6 Ti (0.287) 6 Ti (0.293)	0.2869 0.4837	0.29503 0.46836 [29] 0.294 0.468 [31]
γ -TiAl	Ti Al	12 соседей: 4 Ti (0.282) 8 Al (0.285) 12 соседей: 4 Al (0.282) 8 Ti (0.285)	0.3987 0.4074	0.3988 0.4088 [15] 0.3988 0.4076 [18]
Al	Al	12 соседей: 12 Al (0.285)	0.4032	0.40496 [30] 0.4041 [32]

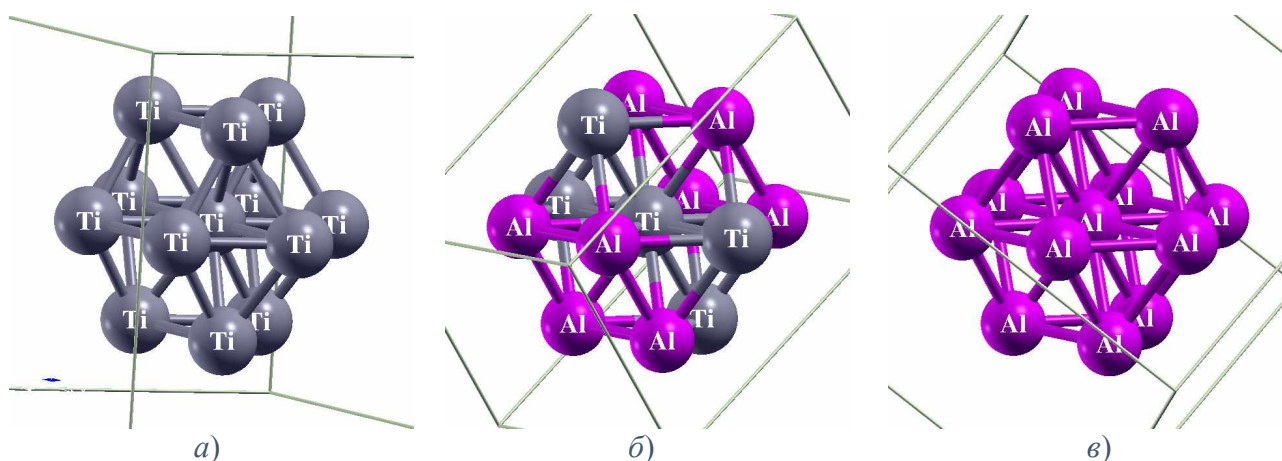


Рис. 1. Ближайшее окружение атомов: а) Ti, б) TiAl, в) Al.

Линии – границы соответствующих ячеек, остальные атомы в ячейках не показаны

Хорошее согласие найденных параметров с экспериментальными доказывает правильность выбранной расчётной схемы.

Для того чтобы учесть зависимость энергии связи от расстояния между дырками, проводилась серия расчётов для суперъячеек различного размера (с определёнными выше параметрами элементарных ячеек). Выделялся атом, на котором будет рассчитываться энергия соответствующего уровня, и для проверки сходимости сначала проводился обычный самосогласованный расчёт увеличенной ячейки. При этом параметры вычислительной схемы с необходимостью меняются, и правильность их выбора доказывается равенством полной энергии, приходящейся на формульную единицу, для ячеек различного размера (табл. 2).

Таблица 2

Полные энергии для различных ячеек

Вещество	Размер ячейки	E, эВ
Титан Ti	1×1×1	–
	2×2×2	-23223.75
	3×3×2	-23223.75
Интерметаллид TiAl	1×1×1	-29829.36
	2×2×2	-29829.32
	3×3×2	-29829.33
Алюминий Al	1×1×1	-6604.76
	2×2×2	–
	3×3×3	-6604.76

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Al, TiAl И Ti

На рис. 2 приведены полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS) в чистых алюминии и титане, и в интерметаллиде TiAl. Можно видеть, что ширина валентной зоны (ВЗ) в интерметаллиде (9 эВ) является средней между ВЗ Al (12 эВ) и Ti (6 эВ). Существенная часть электронов находится вне маффин-тин сфер, в межсферном пространстве (interstitials), объёмная доля которого высока (к примеру, в Al при $R_{MT} = 2.5$ а.е. объём межсферного пространства составляет более 40 %, что наглядно проявляется в большом вкладе этой доли в плотность состояний).

DOS на атомах Ti в титане и в интерметаллиде формируется преимущественно за счёт d-состояний, которые начинаются выше $-4.0 \div -3.0$ эВ. Большая часть d-зоны не занята, в маффин-тин сферах титана около 2 d-электронов (зависит от выбранного радиуса R_{MT}). Дно валентной зоны в интерметаллиде – это главным образом состояния на атомах Al (s-) и в межсферном пространстве.

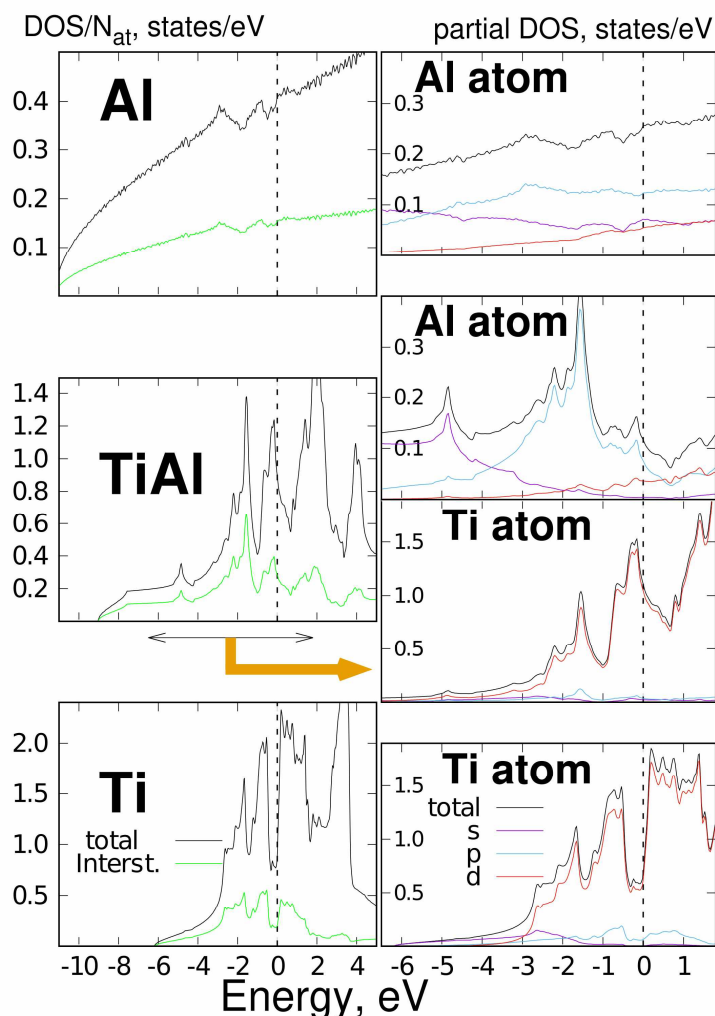


Рис. 2. Плотность электронных состояний в Al, TiAl и Ti. Слева приведены полная плотность электронных состояний и вклад межсферного пространства, приходящиеся на один атом, и помечен интервал по энергии, который показан справа, справа – парциальные плотности в маффин-тин сферах соответствующих атомов (полные и вклады s-, p- и d-состояний). Пунктирной линией обозначен уровень Ферми

Плотность электронных состояний на атомах Al в алюминии и в интерметаллиде состоит из двух подзон: низколежащая образована преимущественно s-состояниями, область ближе к уровню Ферми в основном занята p-состояниями. Причём по сравнению с чистым алюминием, где вид DOS характерен для распределения свободных электронов, в интерметаллиде разделение на подзоны значительно резче, вклад s-электронов, начиная с -3 эВ и до E_F , много меньше. Общий вид распределения показывает, что в TiAl сильна гибридизация между p-состояниями алюминия и d-электронами титана. Причём уменьшение относительных интенсивностей, к примеру, пика около $-1,5$ эВ в ряду

$$d\text{-Ti} / \text{Interstitials} / p\text{-Al} = 0.6 / 0.5 / 0.3 \text{ сост.} / \text{эВ} / \text{атом}$$

говорит о том, что именно атомы титана через межсферное пространство влияют на парциальную плотность состояний атомов Al. При этом структура DOS выше -3 эВ –

наследие электронной структуры самого титана (см. DOS чистого титана). Схожесть ближайшего окружения, отмеченная выше (см. табл. 1 и рис. 1), даёт практически одинаковую форму DOS, при этом за счет уменьшения среднего количества валентных электронов, приходящихся на атом, соответственно сдвигается уровень Ферми.

Интенсивность пика s-электронов в районе -5 эВ показывает обратный эффект:

$$s\text{-Al} / \text{Interstitials} / s\text{-Ti} = 0.10 / 0.07 / 0.02 \text{ сост.} / \text{эВ} / \text{атом},$$

т.е. s-состояния атомов Al через электроны межсферного пространства вызывают появление пика в парциальной DOS в МТ сферах титана. Причём этот пик не является наследием кристаллической структуры алюминия, межатомного взаимодействия в нём (см. DOS чистого Al), по-видимому, он формируется за счёт внутриатомного взаимодействия (отталкивания) между s- и p-электронами алюминия. Итак, при формировании химической связи в интерметаллиде d-электроны титана через гибридизацию меняют распределение p-состояний алюминия выше -3 эВ, которые в свою очередь через внутриатомное взаимодействие влияют на s-состояния Al, и изменённые s-состояния Al меняют распределение s-Ti около -5 эВ.

4. РАСЧЁТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

Как описано выше, для расчёта энергии связи электронов на внутреннем уровне по методу Слэтера необходимо убрать пол-электрона с него. Это было проделано для уровней Ti 3s, Al 2s, Al 2p_{1/2}, Al 2p_{3/2} суперъячеек различного размера. Результаты расчёта приведены в табл. 3. Зависимость от расстояния между дырками показана на рис. 3.

Ранее в работе [33] исследовалась зависимость EELS спектров от размера и формы сверхъячейки (хотя с другим подходом к учёту возбуждённого состояния), но напрямую зависимость от расстояния между дырками, как проведено в данной работе, не рассматривалась. Т.к. в различных соединениях расстояние между атомами варьируется, здесь рассматривается зависимость вычисленной энергии уровней от расстояния между дырками, а не от концентрации дырок или размера ячейки.

Таблица 3

Энергии внутренних уровней электронов (эВ), рассчитанные для чистых алюминия и титана и алюминид титана TiAl в обычном расчёте (без дырок) и для разной концентрации c_{hole} дырок в веществе. Указаны также расстояние между дырками d и химический сдвиг (эВ) в пределе малой концентрации

Вещество Размер ячейки	c_{hole} , %	d , a.u.	Al2s	Al2p _{1/2}	Al2p _{3/2}	Ti3s
Ti 1×1×1 2×2×2 2×2×2 3×3×2	без дырок	–	–	–	–	56.68
	100	5.4217	–	–	–	57.57
	6.25	10.8433	–	–	–	57.37
	2.78	16.2650	–	–	–	57.38
TiAl 1×1×1 2×2×2 2×2×2 3×3×2	без дырок	–	102.39	64.16	63.72	56.55
	50	5.3271	110.49	72.87	72.39	57.36
	6.25	10.6542	110.72	73.09	72.61	57.25
	2.78	15.9814	110.77	73.14	72.66	57.24
Al 1×1×1 1×1×1 1×1×1 2×2×2 3×3×3	без дырок	–	103.40	65.18	64.74	–
	100	5.3879	111.03	73.43	72.95	–
	25	7.6196	111.42	73.80	73.32	–
	3.125	15.2392	111.59	73.97	73.49	–
	0.93	22.8587	111.60	73.98	73.50	–
Химический сдвиг из рис. 3		$d \rightarrow \infty$	-0.81	-0.82	-0.82	-0.13

Заведомо неправильный расчёт энергии уровней с концентрацией дырок 100 %, т.е. близким расположением дырок друг от друга, позволяет оценить возможные ошибки в химическом сдвиге (табл. 3 и рис. 3). При этом слишком близкое расположение дырок даёт химический сдвиг даже хуже обычного расчёта без дырки. Сходимость расчёта по энергии уровней достигается для атомов алюминия при расстоянии между дырками около 13 – 15 а.е., в то время как дырки на атомах титана не взаимодействуют друг с другом уже около 7 а.е.

Ti 3s уровни в чистом титане и интерметаллиде близки, и расчётный сдвиг составляет -0.14 эВ для концентрации 2.78 % дырок в веществе (табл. 3). Химический сдвиг уровней 2s и 2p алюминия в интерметаллиде относительно чистого алюминия практически одинаков и для Al 2p_{3/2} равен -0.82 эВ. В экспериментах [34] для Al 2p_{3/2} получено значение -0.9 эВ, в [35] значение -0.7 эВ.

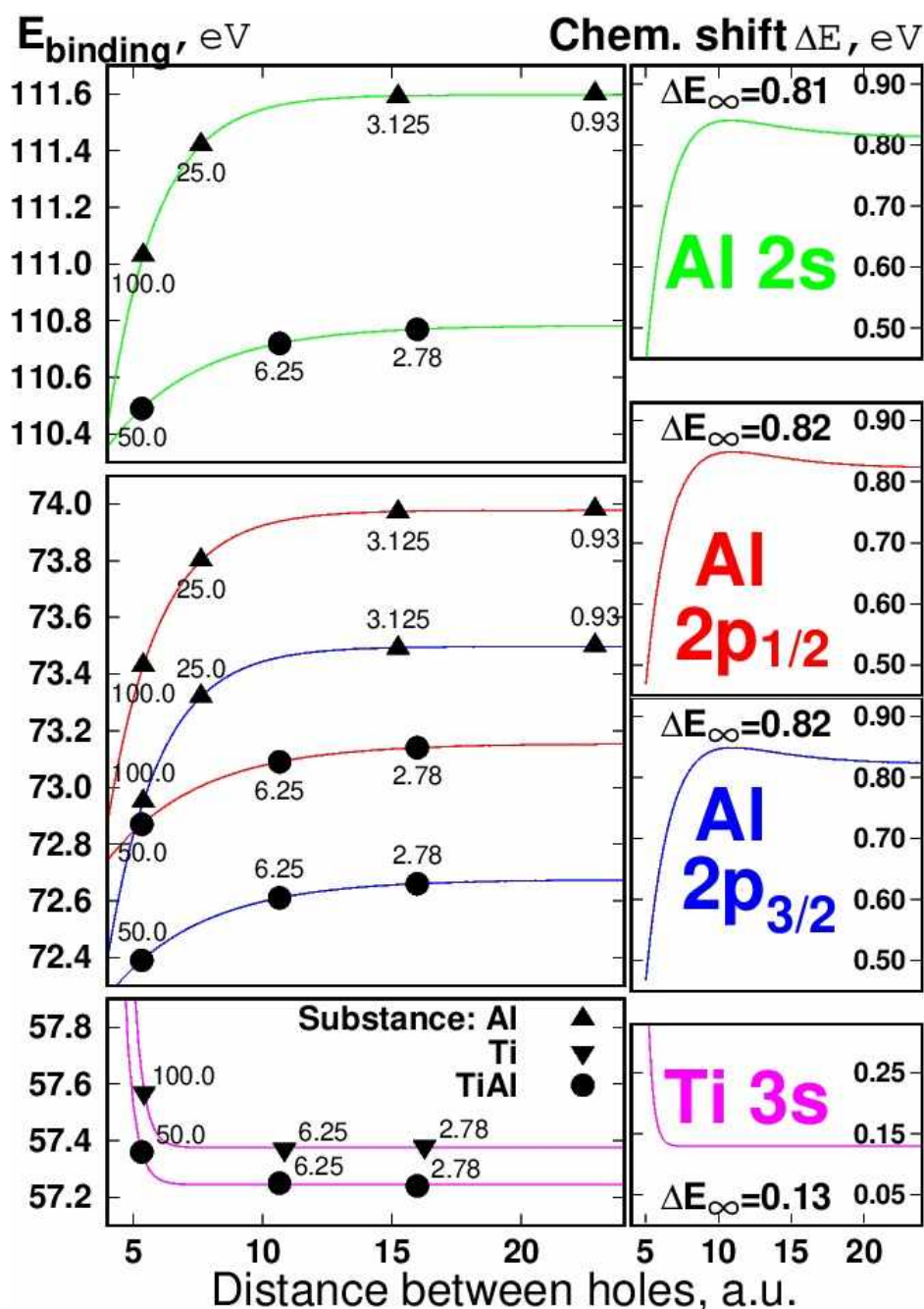


Рис. 3. Зависимость энергии внутренних уровней и химического сдвига от расстояния между дырками (числа у точек в левой половине показывают концентрацию дырок)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с использованием первопринципного метода расчёта электронной структуры было проведено исследование интерметаллида γ -TiAl в сравнении с чистыми Ti и Al: рассчитана электронная структура основного состояния, получены энергии внутренних уровней электронов с учётом возбуждённого состояния, которое характерно для метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и получены химические сдвиги основных линий РФЭС для γ -TiAl относительно чистых компонент Ti и Al.

Обсуждена взаимосвязь кристаллической структуры, элементного состава и электронной структуры в γ -TiAl. Исследована зависимость вычисленного химического сдвига от расстояния между возбуждёнными атомами, моделирующими процесс фотоэмиссии электрона.

Химический сдвиг линий для γ -TiAl составляет

$$\Delta E(\text{Al}2s) = -0.81 \text{ эВ},$$

$$\Delta E(\text{Al}2p_{1/2}) = \Delta E(\text{Al}2p_{3/2}) = -0.82 \text{ эВ (эксперименты [34] -0.9 эВ, [35] -0.7 эВ)},$$

$$\Delta E(\text{Ti}3s) = -0.13 \text{ эВ}.$$

Показано, что расчёты можно использовать для предсказания химических сдвигов электронных внутренних уровней в системе Ti-Al.

Численные расчеты проводились с использованием суперкомпьютера «Уран» ИММ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 121030100003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review // Journal of Alloys and Compounds, 2016, vol. 685, pp. 784-798.
2. Gui W., Liang Y., Hao G., Lin J., Sun D., Liu M., Liu C., Zhang H. High Nb-TiAl-based porous composite with hierarchical micro-pore structure for high temperature applications // Journal of Alloys and Compounds, 2018, vol. 744, pp. 463-469.
3. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Структура и свойства нанопористых анодных оксидных пленок на алюминиде титана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21(1). С. 135-145.
4. Schmitz-Niederer M., Schutze M. The Oxidation Behavior of Several Ti-Al Alloys at 900°C in Air // Oxidation of Metals, 1999, vol. 52, pp. 225-240.
5. Аванесян Т. Г. Особенности высокотемпературного окисления и микродугового оксидирования сплавов на основе γ -TiAl: дис. канд. хим. наук, Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", М., 2014. 159 с.
6. Naveed M., Renteria A. F., Weib S. Role of alloying elements during thermocyclic oxidation of β/γ -TiAl alloys at high temperatures // Journal of Alloys and Compounds, 2017, vol. 691, pp. 489-497.
7. Gong X., Chen R. R., Fang H. Z., Ding H. S., Guo J. J., Su Y. Q., Fu H. Z. Synergistic effect of B and Y on the isothermal oxidation behavior of TiAl-Nb-Cr-V alloy // Corrosion Science, 2018, vol. 131, pp. 376-385.
8. Izumi T., Yoshioka T., Hayashi S., Narita T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at.% X (X = V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W) alloys at 1173 K in air // Intermetallics, 2001, vol. 9(7), pp. 547-558.
9. Ping F.-P., Hu Q.-M., Bakulin A. V., Kulkova S. E., Yang R. Alloying effects on properties of Al_2O_3 and TiO_2 in connection with oxidation resistance of TiAl // Intermetallics, 2016, vol. 68, pp. 57-62.
10. Bakulin A. V., Hocker S., Schmauder S., Kulkov S. S., Kulkova S. E. Impurity influence on the oxygen adsorption on $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$ surface // Applied Surface Science, 2019, vol. 487, pp. 898-906.

11. Kulkova S. E., Bakulina A. V., Kulkov S. S. Oxygen adsorption on the doped TiAl(100) surface // *Computational Materials Science*, 2019, vol. 170, article: 109136, 2 p.
12. Bakulin A. V., Kulkov S. S., Kulkova S. E. Adhesion properties of clean and doped Ti₃Al/Al₂O₃ interface // *Applied Surface Science*, 2021, vol. 536, article: 147639, pp. 1-10.
13. Zhao P., Li X., Tang H., Ma Y., Chen B., Xing W., Liu K., Yu J. Improved high-temperature oxidation properties for Mn-containing beta-gamma TiAl with W addition // *Oxidation of Metals*, 2020, vol. 93. pp. 433-448.
14. Song Y., Xing F. J., Dai J. H., Yang R. First-principles study of influence of Ti vacancy and Nb dopant on the bonding of TiAl/TiO₂ interface // *Intermetallics*, 2014, vol. 49, pp. 1-6.
15. Смирнова Е. А., Исаев Э. И., Векилов Ю. Х. Легирование TiAl ванадием: исследование из первых принципов // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46, № 8. С. 1345-1347.
16. Wang B., Dai J., Wu X., Song Y., Yang R. First-principles study of the bonding characteristics of TiAl(111)/Al₂O₃(0001) interface // *Intermetallics*, 2015, vol. 60, pp. 58-65.
17. Sharma G., Sharma V., and Sharma B. K. Electronic Structure of Ti-Al from First-Principles // *Journal of Advanced Physics*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 45-47.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 томах. Том 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
19. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. User's Guide, WIEN2k11.1 (Release 11.04.2011). Univ. Prof. Dr. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien Institut für Physikalische und Theoretische Chemie. Wien/Austria, 2001. 223 p.
20. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H., Marks L. D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids // *The Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, iss. 7, article: 074101, pp. 1-30.
21. Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, iss. 18, pp. 3865-3868.
22. Slater J. C., Johnson K. H. Self-Consistent-Field X_a Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids // *Physical Review B*, 1972, vol. 5, iss. 3, pp. 844-853.
23. Janak J. F. Proof that $\partial E / \partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory // *Physical Review B*, 1978, vol. 18, iss. 12-15, pp. 7165-7168.
24. Barth U., Grossmann G. The effect of the core hole on x-ray emission spectra in simple metals // *Solid State Communications*, 1979, vol. 32, iss. 8, pp. 645-649.
25. Luitz J., Maier M., Hébert C., Schattschneider P., Blaha P., Schwarz K., Jouffrey B. Partial core hole screening in the Cu L₃ edge // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2001, vol. 21, pp. 363-367.
26. Cavalleri M., Odelius M., Nordlund D., Nilsson A., Pettersson L. G. M. Half or full core hole in density functional theory X-ray absorption spectrum calculations of water? // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, iss. 15, pp. 2854-2858.
27. Ferreir L. G., Marques M., Teles L. K. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors // *AIP Advances*, 2011, vol. 1, iss. 3, article: 032119, pp. 1-11.
28. Шведов В. В. Исследование процессов структурообразования при сварке под давлением титана, никеля и алюминия: дисс. магистр. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2018. 62 с.
29. King H. W. Temperature-Dependent Allotropic Structures of the Elements // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, vol. 3, no. 2, p. 276.
30. Окишев К. Ю. Кристаллохимия и дефекты кристаллического строения. Учебное пособие. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. 97 с.
31. Перевалова О. Б., Коновалова Е. В., Конева Н. А. Влияние концентрации алюминия на параметры решётки и среднеквадратичные смещения атомов в сплавах Cu-Al и Ti-6Al-4V // *Известия РАН. Серия физическая*. 2019. Т. 83, вып. 6. С. 764-768.
32. Курзина И. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Конева Н. А., Божко И. А., Калашников М. П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.
33. Elsässer C., Köstlmeier S. Density-functional modelling of core-hole effects in electron energy-loss near-edge spectra // *Ultramicroscopy*, 2001, vol. 86, iss. 3-4, pp. 325-337.

34. Mencer E. Jr., Hess T. R., Mebrahtu T., Cocke D. L., Naugle D. G. Surface reactivity of titanium-aluminum alloys: Ti₃Al, TiAl, and TiAl₃D // *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1991, vol. 9, iss. 3, pp. 1610-1615.

35. Gleason N. R., Strongin D. R. A photoelectron spectroscopy and thermal desorption study of CO on FeAl(110) and polycrystalline TiAl and NiAl // *Surface Science*, 1993, vol. 295, iss. 3, pp. 306-318.

Intermetallide TiAl: Electronic Structure and Chemical Shifts

¹Lekomtseva A. A., ²Dobysheva L. V.

¹Udmurt State University, Izhevsk, Russia

²Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the RAS, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Using the full-potential LAPW+lo method (linearized augmented plane waves plus local orbitals), realized in the WIEN2k-19 program package, the electronic structure of the γ -TiAl intermetallic compound was calculated and compared to those of pure titanium and aluminum. It was noted that the nearest environment of the three substances is very close despite of their different crystalline structure, therefore the electronic structure of γ -TiAl inherits the details of the pure titanium and aluminum. The Slater's transition state is used to simulate the excited state that is characteristic of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the method simulates the hole left after the photoemission of electron with a half-filling of the considered inner level. The binding energies of the electronic levels of Ti and Al atoms were calculated for the three substances, and the corresponding chemical shifts of the main peaks in XPS were obtained for γ -TiAl with respect to the pure components - Ti and Al. The dependence of binding energies and chemical shifts on the distance between the excited atoms simulating the photoemission of electrons was studied using supercells of different sizes. The convergence of the level energy calculation is achieved at a distance between holes about 13-15 au for Al atoms, while holes at Ti atoms do not interact with each other already at about 7 au. It is shown that in the one-electron approximation of the DFT theory, the binding energies are calculated with poor accuracy, while the calculated chemical shifts (i. e., the relative change in the level energy) are in good agreement with the available experimental data. The chemical shifts for γ -TiAl are: $\Delta E(\text{Al}2s) = -0.81$ eV; $\Delta E(\text{Al}2p_{1/2}) = \Delta E(\text{Al}2p_{3/2}) = -0.82$ eV (experimental values from literature are -0.9 eV and -0.7 eV); $\Delta E(\text{Ti}3s) = -0.13$ eV. Calculations can be used to predict chemical shifts of inner electronic levels in the Ti-Al compounds, provided that the distance between the holes prevents their interaction.

KEYWORDS: intermetallic compound, electronic structure, density functional theory, FP LAPW method, X-ray electron spectroscopy.

REFERENCES

1. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 685, pp. 784-798. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>

2. Gui W., Liang Y., Hao G., Lin J., Sun D., Liu M., Liu C., Zhang H. High Nb-TiAl-based porous composite with hierarchical micro-pore structure for high temperature applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 744, pp. 463-469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.081>

3. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson Kh. Struktura i svoystva nanoporistykh anodnykh oksidnykh plenok na aluminide titana [The structure and properties of nanoporous anodic oxide films on titanium aluminide]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]*, 2019, vol. 21(1), pp. 135-145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/724>

4. Schmitz-Niederer M., Schutze M. The Oxidation Behavior of Several Ti-Al Alloys at 900°C in Air. *Oxidation of Metals*, 1999, vol. 52, pp. 225-240. <https://doi.org/10.1023/A:1018839511102>

5. Avanesyan T. G. *Osobennosti vysokotemperaturnogo okisleniya i mikrodrugovogo oksidirovaniya splavov na osnove γ -TiAl* [Peculiarities of high-temperature oxidation and micro-arc oxidation of alloys based on γ -TiAl]: dis. kand. khim. nauk, Natsional'nyy issledovatel'skiy tekhnologicheskii universitet "MISiS", Moscow, 2014. 159 p.

6. Naveed M., Renteria A. F., Weib S. Role of alloying elements during thermocyclic oxidation of β/γ -TiAl alloys at high temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, pp. 489-497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.259>
7. Gong X., Chen R. R., Fang H. Z., Ding H. S., Guo J. J., Su Y. Q., Fu H. Z. Synergistic effect of B and Y on the isothermal oxidation behavior of TiAl-Nb-Cr-V alloy. *Corrosion Science*, 2018, vol. 131, pp. 376-385. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.013>
8. Izumi T., Yoshioka T., Hayashi S., Narita T. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at.% X (X = V, Fe, Co, Cu, Nb, Mo, Ag and W) alloys at 1173 K in air. *Intermetallics*, 2001, vol. 9(7), pp. 547-558. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00023-1)
9. Ping F.-P., Hu Q.-M., Bakulin A. V., Kulkova S. E., Yang R. Alloying effects on properties of Al_2O_3 and TiO_2 in connection with oxidation resistance of TiAl. *Intermetallics*, 2016, vol. 68, pp. 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.09.005>
10. Bakulin A. V., Hocker S., Schmauder S., Kulkov S. S., Kulkova S. E. Impurity influence on the oxygen adsorption on $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$ surface. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 487, pp. 898-906. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.177>
11. Kulkova S. E., Bakulina A. V., Kulkov S. S. Oxygen adsorption on the doped TiAl(100) surface. *Computational Materials Science*, 2019, vol. 170, article: 109136, 2 p. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109136>
12. Bakulin A. V., Kulkov S. S., Kulkova S. E. Adhesion properties of clean and doped $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 536, article: 147639. pp. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147639>
13. Zhao P., Li X., Tang H., Ma Y., Chen B., Xing W., Liu K., Yu J. Improved high-temperature oxidation properties for Mn-containing beta-gamma TiAl with W addition. *Oxidation of Metals*, 2020, vol. 93, pp. 433-448. <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09964-9>
14. Song Y., Xing F. J., Dai J. H., Yang R. First-principles study of influence of Ti vacancy and Nb dopant on the bonding of TiAl/ TiO_2 interface. *Intermetallics*, 2014, vol. 49, pp. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.01.001>
15. Smirnova E. A., Isaev É. I., Vekilov Yu. Kh. Effect of vanadium doping on the structure of tial: ab initio calculations. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46 no. 8, pp. 1383-1385. <https://doi.org/10.1134/1.1788766>
16. Wang B., Dai J., Wu X., Song Y., Yang R. First-principles study of the bonding characteristics of TiAl(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ interface. *Intermetallics*, 2015, vol. 60, pp. 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.02.001>
17. Sharma G., Sharma V., and Sharma B. K. Electronic Structure of Ti-Al from First-Principles. *Journal of Advanced Physics*, 2013, vol. 2, no. 1, pp. 45-47. <https://doi.org/10.1166/jap.2013.1037>
18. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskikh sistem: Spravochnik: v 3 tomakh. Tom 1* [State diagrams of double metal systems: Handbook: in 3 volumes. Volume 1]. Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p.
19. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J. *WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. User's Guide, WIEN2k11.1 (Release 11.04.2011)*. Univ. Prof. Dr. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien Institut für Physikalische und Theoretische Chemie. Wien/Austria, 2001. 223 p. URL: <https://euler.phys.cmu.edu/cluster/WIEN2k/usersguide.pdf>
20. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H., Marks L. D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, iss. 7, article: 074101, pp. 1-30. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
21. Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77. pp. 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
22. Slater J. C., Johnson K. H. Self-Consistent-Field X_α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids. *Physical Review B*, 1972, vol. 5, iss. 3, pp. 844-853. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.844>
23. Janak J. F. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 1978, vol. 18, iss. 12-15, pp. 7165-7168. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.7165>
24. Barth U., Grossmann G. The effect of the core hole on x-ray emission spectra in simple metals. *Solid State Communications*, 1979, vol. 32, iss. 8, pp. 645-649. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90719-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)90719-1)

25. Luitz J., Maier M., Hébert C., Schattschneider P., Blaha P., Schwarz K., Jouffrey B. Partial core hole screening in the Cu L₃ edge. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 2001, vol. 21, pp. 363-367. <https://doi.org/10.1007/s100510170179>
26. Cavalleri M., Odellius M., Nordlund D., Nilsson A., Pettersson L. G. M. Half or full core hole in density functional theory X-ray absorption spectrum calculations of water? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, iss. 15, pp. 2854-2858. <https://doi.org/10.1039/B505723J>
27. Ferreir L. G., Marques M., Teles L. K. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. *AIP Advances*, 2011, vol. 1, iss. 3, article: 032119, pp. 1-11. <https://doi.org/10.1063/1.3624562>
28. Shvedov V. V. *Issledovanie protsessov strukturoobrazovaniya pri svarke pod davleniem titana, nikelya i alyuminiya* [Study of the processes of structure formation during pressure welding of titanium, nickel and aluminum]: master thesis. Krasnoyarsk, Siberian Federal University, 2018. 62 p. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/74025>
29. King H. W. Temperature-Dependent Allotropic Structures of the Elements. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, vol. 3, no. 2, p. 276. <https://doi.org/10.1007/BF02892394>
30. Okishev K. Yu. *Kristallohimiya i defekty kristallicheskogo stroeniya*. Uchebnoe posobie [Crystal chemistry and crystal structure defects. Tutorial]. Chelyabinsk: YuUrGU Publ., 2007. 97 p.
31. Perevalova O. B., Konovalova E. V., Koneva N. A. Effect of aluminum concentration on the lattice parameters and mean-square displacements of atoms in Cu–Al and Ti–6Al–4V alloys. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2019, vol. 83, iss. 6, pp. 693-696. <https://doi.org/10.3103/S1062873819060236>
32. Kurzina I. A., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P., Fortuna S. V., Koneva N. A., Bozhko I. A., Kalashnikov M. P. *Nanokristallicheskie intermetallidnye i nitridnye struktury, formirueschiesya pri ionno-plazmennom vozdeystvii* [Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed by ion-plasma exposure]. Tomsk: NTL Publ., 2008. 324 p.
33. Elsässer C., Köstlmeier S. Density-functional modelling of core-hole effects in electron energy-loss near-edge spectra. *Ultramicroscopy*, 2001, vol. 86, iss. 3-4, pp. 325-337. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00123-6)
34. Mencer E. Jr., Hess T. R., Mebrahtu T., Cocke D. L., Naugle D. G. Surface reactivity of titanium-aluminum alloys: Ti₃Al, TiAl, and TiAl₃D. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1991, vol. 9, iss. 3, pp. 1610-1615. <https://doi.org/10.1116/1.577669>
35. Gleason N. R., Strongin D. R. A photoelectron spectroscopy and thermal desorption study of CO on FeAl(110) and polycrystalline TiAl and NiAl. *Surface Science*, 1993, vol. 295, iss. 3, pp. 306-318. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90277-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90277-Q)

Лекомцева Анастасия Александровна, студент, кафедра теоретической физики, УдГУ,
тел. (904) 839-21-73, e-mail: alekomtseva5@gmail.com

Добышева Людмила Викторовна, доктор физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории физики неравновесных металлических систем, УдмФИЦ УрО РАН,
тел. (3412) 43-24-59, e-mail: lyuka17@mail.ru