



AB INITIO* МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НУКЛЕАЦИИ АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОЛЬФРАМА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ КЕРАМИК

В.В.Илясов, д.т.н., К.Д.Фам, аспирант,
Н.В.Пруцакова, к.ф.-м.н.,
Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону

Наноструктурирование поверхности твердых тел ультракороткими лазерными импульсами разной мощности и длительности направлено на улучшение свойств материалов. Известно, что при лазерном легировании карбида титана поверхностные свойства материала проявляют зависимость не только от характеристик лазерного излучения, но и от степени его покрытия вольфрамом. В статье обсуждаются механизмы возникновения нуклеации (зародышеобразования) атомных кластеров вольфрама после лазерного воздействия, которые приводят к реконструкции поверхности, а значит – они ответственны за формирование новых свойств материала. Результаты работы будут полезны при поиске оптимальных режимов лазерного легирования.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана (TiC) благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в электронных устройствах, ядерных реакторах и аэрокосмических приложениях [1, 2]. В процессах лазерного поверхностного легирования d-металлами наблюдается улучшение физико-механических свойств поверхности материала [3]. Легированные зоны поверхности характеризуются большой пресыщенностью

* Ab initio – латинское изречение "от начала". Ab initio – моделирование в физике твердого тела позволяет рассчитывать системы с большим числом атомов.

AB INITIO MODELING OF NUCLEATION PROCESS OF TUNGSTEN ATOMIC CLUSTERS IN THE LASER SURFACE DEPOSITION OF CERAMICS

Doctor of Technical Sciences V.V. Ilyasov, doctoral
candidate K.D. Pham, Candidate of Physical and
Mathematical Sciences N.V. Prutsakova, Don State
Technical University, Rostov-on-Don

The nanostructuring of the surface of solids by ultrashort laser pulses of different power and duration is aimed at improving the properties of materials. It is known that in the case of laser doping of titanium carbide, the surface properties of the material show a dependence not only on the characteristics of the laser radiation, but also on the degree of its coating with tungsten. The mechanisms of nucleation (incipient crystallization) formation of tungsten atomic clusters after laser action that lead to surface reconstruction are discussed in the article, which means that they are responsible for the formation of new material properties. The results will be useful in the search for optimal modes of laser doping.

INTRODUCTION

Titanium carbide (TiC), due to its unique properties, is widely used in electronic devices, nuclear reactors and aerospace applications [1, 2]. In the processes of laser surface doping with d-metals, the physical and mechanical properties of the surface of the material are improved [3]. The alloyed zones of the surface are characterized by a large saturation of the solid solution, which considerably exceeds the solubility under equilibrium conditions [4]. The latter should lead to segregation of the atoms of the alloying element on the surface. It has been experimentally shown [5] that metal atoms can

* Ab initio is the Latin saying "from the beginning". Ab initio modeling in solid state physics makes it possible to calculate systems with a large number of atoms.

твердого раствора, значительно превосходящей растворимость в равновесных условиях [4]. Последнее должно приводить к сегрегации атомов легирующего элемента на поверхности. Экспериментально показано [5], что атомы металлов могут замещать позиции титана в верхних слоях свободных поверхностей (100) и (111) TiC с неупорядоченными вакансиями. Экспериментальные и теоретические исследования атомной структуры TiC(111) показали, что полярная поверхность ограничена атомами титана [6]. Реконструкции поверхности в поверхностном слое моноклинного WO_3 были изучены из первых принципов в работе [7]. Были выполнены DFT-расчеты поверхностной энергии и энергии формирования нейтральных кислородных дефектов. Экспериментальное изучение сегрегации атомов W на поверхности TiC(001) с использованием методов ионной спектроскопии рассеяния (ion scattering spectroscopy) и оже-электронной спектроскопии (Auger electron spectroscopy) показало [5], что самый верхний слой (topmost layer) TiC(001) обогащен атомами W. Последние сопутствуют углеродным вакансиям и располагаются в их окрестности. Расчеты из первых принципов показали, что TiC(100)/W(100)- и TiC(100)/W(110)-интерфейсы обладают термодинамической устойчивостью. Ab initio расчеты энергии адсорбции Fe на поверхности (001) систем MX ($M=Ti, V, Nb, Zr, Hf$ или Ta и $X=C$ или N) были выполнены для изучения инициализации зародышеобразования Fe [8]. Предсказана сильная связь для Fe на NbC(001), и этот карбид будет иметь высокий потенциал зародышеобразования на ранних стадиях.

Таким образом можно предположить, что эффекты адсорбции вольфрама на нестехиометрических подложках, контролирующие термодинамические и электронные свойства системы типа $W/Ti_xC_y(111)$, еще недостаточно изучены. Поэтому в данной работе из первых принципов, с использованием теории функционала плотности (DFT), изучены адсорбция отдельных атомов W и их монослоя на полярной поверхности TiC(111), содержащей в поверхностных слоях вакансии атомов Ti и C. Выполнены DFT-расчеты энергии адсорбции, структурных, термодинамических и электронных свойств нестехиометрических атомных систем $W/Ti_xC_y(111)$ в плане предсказания тенденций возможного зародышеобразования W на поверхности $Ti_xC_y(111)$.

replace titanium positions in the upper layers of free TiC (100) and (111) surfaces with disordered vacancies. Experimental and theoretical studies of the TiC (111) atomic structure have shown that the polar surface is bounded by titanium atoms [6]. Reconstruction of the surface in the surface layer of monoclinic WO_3 was studied from the first principles in [7]. DFT-calculations of surface energy and energy of formation of neutral oxygen defects have been performed. An experimental study of the segregation of the W atoms on TiC(001) surface using ion scattering spectroscopy and Auger electron spectroscopy has shown [5] that the topmost layer of TiC(001) is enriched with the W atoms. The latter are associated with carbon vacancies and are located in the vicinity. Calculations from the first principles have shown that TiC(100)/W(100) and TiC(100)/W(110) interfaces have thermodynamic stability. Ab initio calculations of Fe adsorption energy on the surface of MX (001) systems ($M=Ti, V, Nb, Zr, Hf$ or Ta and $X=C$ or N) were performed to study the initiation of Fe nucleation [8]. A strong bond is predicted for Fe on NbC (001), and this carbide will have a high nucleation potential in the early stages.

The above indicates that the effects of adsorption of tungsten on non-stoichiometric substrates controlling the thermodynamic and electronic properties of system of $W/Ti_xC_y(111)$ type have not been studied sufficiently. Therefore, in this work, the adsorption of the individual W atoms and their monolayer on the polar surface of TiC(111) containing Ti and C atoms in the surface layers of vacancies has been studied from the first principles using density functional theory (DFT). DFT-calculations of adsorption energy, structural, thermodynamic and electronic properties of non-stoichiometric atomic systems $W/Ti_xC_y(111)$ in terms of predicting the trends of possible nucleation of W on the $Ti_xC_y(111)$ surface have been performed.

MODEL AND METHOD

The theoretical model of the $W/TiC(111)$ system under investigation is constructed by the scheme of a three-period plate. On the basis of a comparison of our DFT-calculations with the experiment, a TiC(111) unit cell with a size of (2×2) was selected. A thin TiC(111) plate model with three double layers (Ti, C) and a unit cell size (2×2) in the (111) plane was used here. The vacuum gap was chosen to be 12 Å wide, which made it possible to exclude any interaction between plate translations in the [111] direction. Figure 1a shows a fragment of

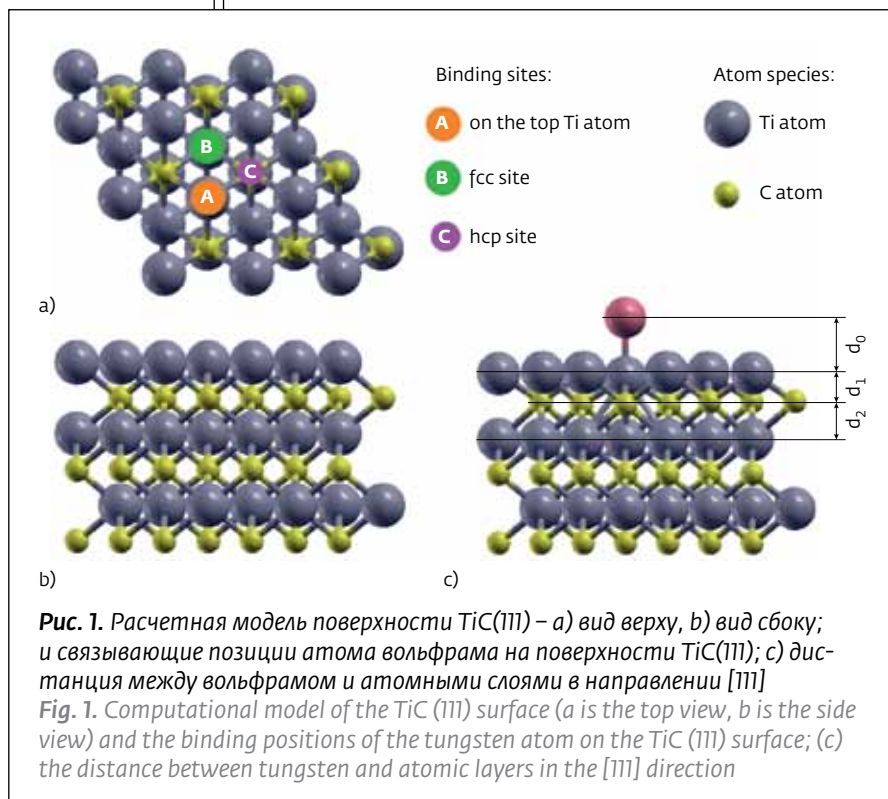
МОДЕЛЬ И МЕТОД

Теоретическая модель изучаемой системы W/TiC(111) построена по схеме трехпериодической пластины. На основе сопоставления проведенных нами DFT-расчетов с экспериментом выбрана элементарная ячейка размером (2×2) TiC(111). Здесь использована модель тонкой пластины TiC(111) с тремя двойными слоями (Ti, C) и размером элементарной ячейки (2×2) в плоскости (111). Вакуумная щель выбиралась шириной 12 Å, что позволило исключить какое-либо взаимодействие между трансляциями пластины в направлении [111]. На рис. 1a приведен фрагмент пластины TiC(111), а на рис. 1b указаны возможные положения атома вольфрама. Нами были рассмотрены пять различных конфигураций расположения атома вольфрама на пластине TiC(111): A – атом кислорода помещался над атомом титана 1-го слоя; B – атом W помещался над атомом титана 3-го слоя (fcc hollow); C – атом W помещался над атомом углерода 2-го слоя (hcp hollow); A_{vac} – над поверхностной вакансией атома титана 1-го слоя; C_{vac} – над вакансией атома углерода 2-го слоя.

В работе [9] нами проведено тестирование функционалов для обменно-корреляционной энергии, поэтому здесь все расчеты были выполнены на основе теории функционала электронной плотности с использованием приближения псевдопотенциала (код Quantum-Espresso) [10]. Для обменно-корреляционной энергии использовались функционалы в форме PBE в рамках приближения (GGA). Была использована схема генерации k-точек с плоской сеткой размером $6 \times 6 \times 2$. Достигнута сходимость по полной энергии ячейки не хуже 10^{-6} Рид/яч. Энергия адсорбции атома вольфрама в системе W/TiC(111) определялась аналогично работе [6]: $E_{ads} = E_{tot} - E_{ref} - E_W$, где E_{tot} – полная энергия системы W/TiC(111), E_{ref} – полная энергия релаксированной поверхности без вольфрама, и E_W – энергия изолированного атома вольфрама. Энергия образования точечного дефекта в ячейке TiC(111) была рассчитана аналогично работе [11].

the TiC(111) plate, and the possible positions of the tungsten atom are shown in Fig. 1b. We considered five different configurations of the arrangement of the tungsten atom on the TiC(111) plate: A – the oxygen atom was placed above the titanium atom of the first layer; B – the W atom was placed above the titanium atom of the third layer (fcc hollow); C – the W atom was placed above the carbon atom of the second layer (hcp hollow); A_{vac} – above the surface vacancy of the titanium atom of the first layer; C_{vac} – over the vacancy of the carbon atom of the second layer.

In [9], we tested the functionals for the exchange-correlation energy, so here all calculations were performed based on the theory of electron density functional using the pseudopotential approximation (Quantum-Espresso code) [10]. For exchange-correlation energy, the functionals in the PBE form were used in the approximation (GGA). We used a scheme for generating k points with a planar lattice of $6 \times 6 \times 2$. The convergence in the total energy of the cell was achieved at least 10^{-6} Read/cell. The energy of adsorption of the tungsten atom in the W/TiC(111) system was determined in the same way as in [6]: where is the total energy of the W/TiC(111) system, is the total energy of the relaxed surface without oxygen, and is the energy of the isolated tungsten atom. The energy of



МЕХАНИЗМЫ НУКЛЕАЦИИ

При воздействии лазерного излучения на поверхность (111) TiC могут осуществляться, на наш взгляд, три возможных механизма реконструкции поверхности, ответственные за формирование новых свойств материала. Первый механизм может заключаться в том, что из самого верхнего слоя поверхности (111) могут "вылетать" атомы титана, положения которых могут частично замещаться атомами вольфрама. Подобное нарушение симметрии кристаллической решетки и процессы адсорбции вольфрама приводят к значительной реконструкции локальной атомной структуры поверхности. Второй механизм может заключаться в том, что при лазерном испарении атома углерода подповерхностного слоя TiC(111) может наблюдаться реконструкция локальных атомных структур W/Ti_xC_y , в которой атом W может занимать положения вакансий, например, в результате диффузии. Величины энергий образования вакансий Ti и C различаются на 28%, т.е. для испарения углерода требуется большая энергия. Однако, например, при использовании излучения Nd-YAG лазера с длиной волны 1,06 мкм и длительностью импульса 40 нс, плотность энергии излучения на поверхности карбида титана при частоте генерации 2000 Гц составляла величину от 2,06 до 6,36 Дж/см² [12]. При отмеченной плотности излучения лазера наблюдаемое расхождение в величинах энергий образования вакансий Ti и C несущественно. Третий механизм может заключаться в том, что при лазерном испарении атомов титана и углерода двух верхних слоев TiC(111) их положения могут замещаться атомами W или атом W может занимать одно из связывающих положений на поверхности (111).

formation of a point defect in the TiC(111) cell was calculated in a manner similar to [11].

NUCLEATION MECHANISMS

When laser radiation is applied to the TiC(111) surface, in our opinion, three possible surface reconstruction mechanisms that are responsible for the formation of new material properties can be realized. The first mechanism can be that the titanium atoms can "fly out" from the uppermost layer of the (111) surface and their positions can be partially replaced by the tungsten atoms. Such violation of the symmetry of the crystal lattice and the processes of adsorption of tungsten lead to a significant reconstruction of the local atomic structure of the surface. The second mechanism may be that laser vaporization of the carbon atom of the TiC (111) subsurface layer can lead to a reconstruction of the local atomic structures W/Ti_xC_y , where the W atom can occupy vacancy positions, e.g., as a result of diffusion. The formation energies of Ti and C vacancies differ by 28%, i.e. a large amount of energy is required for the evaporation of carbon. However, e.g., when the radiation of Nd-YAG laser with wavelength of 1.06 μm and pulse duration of 40 ns was used, the radiation energy density on the surface of titanium carbide at a generation frequency of 2000 Hz was $2.06 \div 6.36 \text{ J/cm}^2$ [12]. At the observed laser emission density, the observed discrepancy in the values of the formation energies of Ti and C is insignificant. The third mechanism may be that when the titanium and carbon atoms of the two upper TiC (111) layers evaporate, their positions can be replaced by the W atoms, or the W atom can occupy one of the binding positions on the (111) surface.

Таблица 1. Длины связи Ti-W, C-W, Ti-C для связывающих позиций атома вольфрама на поверхности TiC(111) и $Ti_xC_y(111)$ пластин после релаксации

Table 1. Lengths of Ti-W, C-W, Ti-C bonds for the binding positions of the tungsten atom on the TiC (111) and Ti_xC_y (111) surfaces of the plates after relaxation

Длина связи на поверхностном слое, Å Length of the bond on the surface layer, Å	TiC	Положение атома вольфрама (покрытие.ΘМС) на поверхности Position of the tungsten atom (MS coating) on the surface					
		A	B $\Theta=0,11$	B $\Theta=0,33$	B $\Theta=1$	C	A, Ti_{vac}
Ti-W	–	2,17	2,52	2,53	2,87	2,53	–
Ti-C	2,05	2,09	2,08	2,18	2,12	2,07	2,05
W-C	–	–	–	–	–	–	2,03

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Атомная структура трехслойной пластины с вольфрамом для шести различных конфигураций систем W/TiC(111) и W/Ti_xC_y(111) после релаксации представлена на рис.2. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции атома вольфрама и атомов верхнего слоя карбида титана. Определены длины связи между атомом вольфрама и атомами ближайшего окружения пластины стехиометрического и нестехиометрического карбида титана, которые приведены в табл. 1.

Анализ табл. 1 позволяет отметить существенную перестройку локальной атомной структуры, обусловленную связывающим положением адсорбата атома W на поверхности двумерных пленок карбида титана TiC(111). Максимальная деформация длины Ti-C-связи поверхностного слоя наблюдается для связывающей позиции А и составляет 1,8% относительно длины связи для чистой поверхности 2D TiC(111). Кроме того, для позиции А характерна наименьшая дистанция между адсорбатом W и поверхностным атомом Ti ($d_{W-Ti}=2,17 \text{ \AA}$), которая соизмерима с ковалентной Ti-C-связью в тонкой пленке 2D TiC(111). В позиции А ближайший к вольфраму атом Ti сместился вниз в направлении [111] относительно усредненной поверхности верхнего слоя (см. рис.1с). Природа данного смещения может быть связана с наличием переноса заряда между атомами Ti, W и C. Согласно [13], атомные радиусы Ti и W равны 1,76 Å и 1,93 Å соответственно, и следует ожидать установления прочной связи атома W с поверхностью TiC(111). Для позиций В и С наблюдается удаление адсорбата W от поверхности на 15% относительно позиции А (см. рис.2). При увеличении степени покрытия вольфрамом до $\Theta=1,0$ МС в позиции

ATOMIC STRUCTURE OF THE SURFACE

The atomic structure of a three-layer plate with tungsten for six different configurations of the W/TiC(111) and W/Ti_xC_y(111) systems after relaxation is shown in Fig. 2. The equilibrium parameters of the lattices, atomic positions of the tungsten atom and atoms of the upper layer of titanium carbide are established. The lengths of the bond between the tungsten atom and the nearest-neighbor atoms of the plate of stoichiometric and non-stoichiometric titanium carbide are given in Table. 1.

Analysis of Table 1 allows us to note the significant rearrangement of the local atomic structure due to the binding position of the W atom adsorbate on the surface of two-dimensional TiC(111) carbide titanium films. The maximum deformation of the length of the Ti-C bond of the

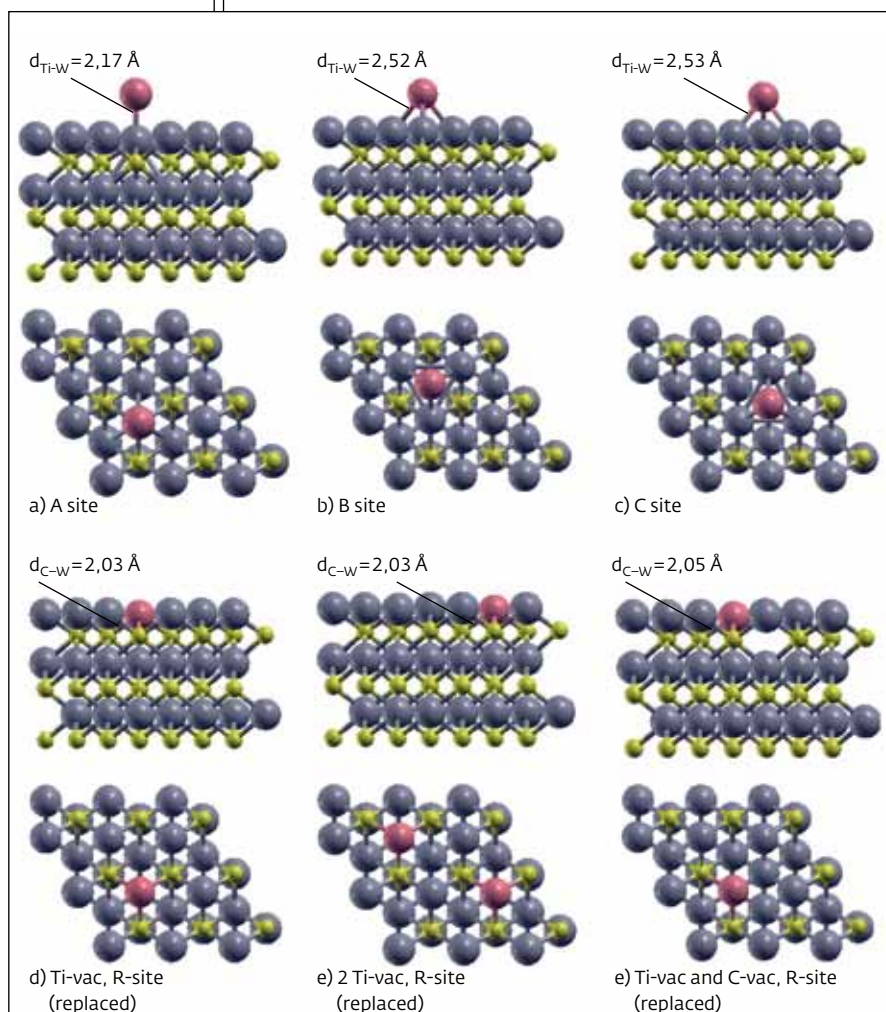


Рис. 2. Суперъчейки адсорбционных моделей (a, b, c,) системы W/TiC(111) и (d, e, f) системы W/Ti_xC_y(111) после релаксации (виды сбоку и сверху)
Fig. 2. Supercells of the adsorption models (a, b, c,) of the W/TiC(111) system and (d, e, f) W/Ti_xC_y(111) system after relaxation (side and top views)

В наблюдается удаление адсорбата от поверхности на 32% относительно позиции А. В последнем случае длина Ti-C-связи в поверхностном слое (111) возрастает более чем на 3% относительно чистой поверхности 2D TiC(111). В плане изучения элементов зародышеобразования вольфрама на нестехиометрической поверхности $Ti_xC_y(111)$ представляет значительный интерес установление локальной атомной структуры 2D систем W/ $Ti_xC_y(111)$.

Результаты релаксации разных адсорбционных моделей приведены на рис.2d,e,f. Анализ данных рисунков показывает, что, при наличии вакансий в самом верхнем слое титана, атомы вольфрама способны замещать их позиции, образуя W-C-связи длиной $d_{W-C} = 2,03 \text{ \AA}$ (см. рис.2d,e). Если же одновременно присутствуют вакансии титана и углерода, то атом W может занимать положение вакансии Ti (см. рис.2f). Природа наблюдаемой перестройки атомной структуры ультратонких пленок карбида титана, связанная с адсорбцией W на их полярной поверхности систем W/TiC(111) и W/ $Ti_xC_y(111)$, может быть понята при детальном изучении процессов хемосорбции и электронной структуры каждой из рассмотренных моделей адсорбции вольфрама.

ЭНЕРГИЯ АДсорбЦИИ ВОЛЬФРАМА

Результаты DFT-расчетов энергии адсорбции приведены в табл.2. Здесь же указаны вертикальные дистанции между адсорбатом и верхними слоями атомов. Анализ табл.2 позволяет отметить, что в позиции В (fcc site) атом вольфрама наиболее устойчив, имеет три W-Ti-связи (при длине связи $d_{W-Ti} = 2,52 \text{ \AA}$) металлического типа и характеризуется энергией адсорбции $E_{ads} = -8,33 \text{ эВ/атом}$. Оценка энергии адсорбции атома W сопоставима с энергией адсорбции атомарного кислорода ($E_{ads} = -8,75[6]; -10,68 [14]$) в позиции В на полярной поверхности TiC. Величина $E_{ads} = -8,33 \text{ эВ/атом}$ дает нам основание для предположения о том, что позиция В (fcc site) может быть центром нуклеации атомов W в системе W/TiC(111) на ранних стадиях. Менее устойчивой, на наш взгляд, является связывающая позиция А (top Ti atom) с энергией адсорбции $E_{ads} = -7,28 \text{ эВ/атом}$ и одной W-Ti-связью. Эта величина E_{ads} , на наш взгляд, может оказаться достаточной для образования прочной W-Ti-связи, что будет показано ниже.

surface layer is observed for the binding position A and is 1.8% with respect to the bond length for the pure 2D TiC(111) surface. In addition, position A is characterized by the smallest distance between the W adsorbate and the surface Ti atom ($= 2.17 \text{ \AA}$), which is commensurable with the covalent Ti-C bond in a thin 2D TiC(111) film. In position A, the Ti atom closest to the tungsten has shifted downward in the [111] direction relative to the averaged surface of the upper layer (see Fig. 1c). According to [13], the atomic radii of Ti and W are 1.76 \AA and 1.93 \AA , respectively, and one should expect the establishment of a strong bond between the W atom and the TiC surface (111). For positions B and C, the W adsorbate is removed from the surface by 15% relative to position A (see Fig. 2). With an increase in the degree of tungsten coating to $= 1.0 \text{ MS}$ in position B, removal of adsorbate from the surface is observed to be 32% relative to position A. In the latter case, the length of the Ti-C bond in the surface layer (111) is increased by more than 3% relative to pure 2D TiC(111) surface. In terms of studying the elements of tungsten nucleation on the non-stoichiometric surface of $Ti_xC_y(111)$, it is of

Таблица 2. Вертикальная дистанция между адсорбатом и первым слоем титана d_0 , энергия адсорбции атома вольфрама для связывающих позиций на поверхностях TiC(111) и $Ti_xC(111)$ и $TiC_y(111)$

Table 2. Vertical distance between the adsorbate and the first layer of titanium d_0 , the adsorption energy of the tungsten atom for the binding positions on the surfaces of TiC(111) and $Ti_xC(111)$ and $TiC_y(111)$

2D Phases	Позиция Position	D_0 , Å	E_{ads} , eV/atom
0,11 MC W/TiC(111)	A	2,02	-7,28
		1,87	-8,33
0,33 MC W/TiC(111)	B	1,88	-8,11
1,0 MC W/TiC(111)		2,26	-10,14
W/TiC(111)	C	1,87	-8,19
W/ $Ti_xC(111)$	A	-0,08	-12,21
	B	1,88	-8,04
W/ $TiC_y(111)$	A	1,79	-9,12
	B	1,79	-8,89
0,5 MC Fe/TiC(001)		2,80 [8]	3,80 [8]
0,5 MC Fe/NbC(001)		2,74 [8]	-4,40 [8]
0,5 MC Fe/TaC(001)		2,83 [8]	-4,14 [8]

Энергия адсорбции в связывающей позиции С занимает переходное состояние (см. табл. 2). Для лучшего понимания процессов хемосорбции следует изучить распределение эффективных зарядов на атоме W и атомах ближайшего окружения для разных адсорбционных моделей. Результаты DFT-расчетов эффективных зарядов на атомах W, Ti и С ближайшего окружения (локальных) и на атомах Ti и С (средних по ячейке) для рассмотренных конфигураций приведены в табл.3.

На втором этапе изучена энергия адсорбции вольфрама на дефектной поверхности в системе $W/Ti_xC_y(111)$. Как показано на рис.2d,e,f атомы W занимают положения вакансий титана. Данные конфигурации поверхности характеризуются высокими значениями энергии адсорбции (см. табл.2). Наибольшее значение $E_{ads} = -12,21$ эВ/атом соответствует связывающей позиции А, в которой адсорбат замещает позицию вакансии титана. Следует отметить, что при релаксации атом W из позиции С может смещаться в положение вакансии Ti (позиция А) или оставаться в позиции С при наличии вакансии углерода. Анализ данных в табл.2 показывает, что понижение симметрии решетки, связанное с Ti- и C-вакансиями, приводит к увеличению более чем в 1,2 раза энергии адсорбции в позиции А для систем W/Ti_xC_y . Величина $E_{ads} = -12,21$ эВ/атом дает нам основание для предположения о том, что позиция А может быть центром нуклеации атомов W в системе $W/Ti_xC(111)$. Здесь атом W занял позицию вакансии атома Ti в самом верхнем слое, что подтверждает высокую вероятность реализации первого механизма структурирования поверхности на ранней стадии. Значения энергии адсорбции W в позиции А (над металлом) в стехио- и нестехиометрических системах в сопоставлении с аналогичными оценками приведены в табл.2.

Анализ результатов в табл. 2 показывает, что энергия адсорбции d-металлов на полярной поверхности в 1,9 раза больше, чем на поверхности (001) TiC. Подобное соотношение имеет место для энергии адсорбции атомарного кислорода на поверхностях (111) и (001) двумерного (2D) TiC. Увеличение степени покрытия вольфрамом до $\Theta = 1$ МС в позиции В (fcc) на TiC(111) коррелирует с возрастанием в 1,2 раза энергии адсорбции (см. табл. 2). Следует отметить, что на ранних стадиях нуклеации вольфрама на полярной поверхно-

Таблица 3. Эффективные заряды на атомах Ti, С и W в ячейке (локальные/средние) для разных конфигураций

Table 3. Effective charges on the Ti, C and W atoms in the cell (local/average) for different configurations

Phase (позиция атома W)	Эффективный заряд, e Effective charge, e		
	Ti	C	W
TiC(111)	0,89 [14]	-1,11 [14]	–
W/TiC – (A)	0,92/0,98	-1,07/-1,10	-1,38
0,11 MC W/TiC – (B)	1,03/0,99	-1,07/-1,10	-1,56
0,33 MC W/TiC – (B)	1,10/1,10	-1,08/-1,08	-1,19/-1,19
1,0 MC W/TiC – (B)	1,26/1,26	-1,09/-1,09	-0,57/-0,57
W/TiC – (C)	1,05/0,99	-1,02/-1,10	-1,55
W/TiC – (A, Ti_{vac})	1,22/1,22	-0,82/-0,82	-1,34
W/TiC – (C, C_{vac})	0,98/0,96	-1,11/-1,12	-1,68

considerable interest to establish the local atomic structure of 2D $W/Ti_xC_y(111)$ systems.

The results of relaxation of different adsorption models are shown in Fig. 2 d, e, f. Analysis of these figures shows that, in the presence of a vacancy in the uppermost layer of titanium, the tungsten atoms are able to replace their positions, forming W-C bonds of length = 2.03 Å (see Fig. 2d,e). If titanium and carbon are simultaneously present, then the W atom can occupy the position of the vacancy Ti (see Fig. 2f). The nature of the observed rearrangement of the atomic structure of ultrathin titanium carbide films, associated with the W adsorption on their polar surface of the $W/TiC(111)$ and $W/Ti_xC_y(111)$ systems, can be understood by a detailed study of chemisorption processes and electronic structure of each considered tungsten adsorption models.

TUNGSTEN ADSORPTION ENERGY

The results of the DFT-calculations of the adsorption energy are given in Table 2. This table also demonstrates the vertical distances between the adsorbate and the upper layers of the atoms. Analysis of Table 2 allows us to note that in position B (fcc site), the tungsten atom is the most stable, having three W-Ti bonds (at a bond length = 2.52 Å) of metallic type and is characterized by an adsorption energy of = -8.33 eV/atom. The estimation of the adsorption energy of the W atom is comparable with the energy of adsorption of atomic oxygen

сти систем $\text{TiC}(111)$, $\text{Ti}_x\text{C}(111)$ и $\text{TiC}_y(111)$ могут реализоваться предложенные выше три возможных механизма реконструкции поверхности, ответственных за формирование новых свойств материала.

В рассмотренных системах $\text{W}/\text{Ti}_x\text{C}_y(111)$ и $\text{W}/\text{TiC}(111)$ электронный спектр атомов углерода, титана и вольфрама зависит от интенсивности процессов переноса заряда (см. табл.3) между атомом W и атомами ближайшего окружения. Рассчитанный нами послойный электронный энергетический спектр позволяет утверждать, что атомы титана самого верхнего слоя находятся в состоянии химической связи с вольфрамом. Наличие сдвига на 2 эВ по шкале энергий полосы 2p-состояний углерода верхнего бислоя (Ti, C) позволяет говорить о существовании C2p-W5d-взаимодействия, которое ослабевает в нижележащих слоях углерода. Наиболее удаленные от вольфрама атомы Ti и C формируют плотность состояний на уровне Ферми, образованных в основном Ti3d- и C2p-состояниями. Ненасыщенные состояния вблизи уровня Ферми возникают в результате перекрытия и гибридизации поверхностных состояний атомов W, Ti и C.

(= -8.75 [6], -10.68 [14]) in position B on the TiC polar surface. The value = -8.33 eV/atom gives us the basis for the assumption that position B (fcc site) can be the nucleation center of the W atoms in the W/TiC (111) system in the early stages. The less stable, in our opinion, is the binding position A (top Ti atom) with the adsorption energy = -7.28 eV/atom and one W-Ti bond. This value, in our opinion, may be sufficient to form a strong W-Ti bond, which will be shown below.

The adsorption energy in the bonding position C occupies a transition state (see Table 2). For a better understanding of the chemisorption processes, it is necessary to study the distribution of effective charges on the W atom and atoms of the nearest environment for different adsorption models. The results of DFT-calculations of effective charges on W, Ti, and C atoms of the nearest environment (local) and on Ti and C atoms (cell averages) for the configurations considered are given in Table 3.

In the second stage, the adsorption energy of tungsten on a defect surface in the $\text{W}/\text{Ti}_x\text{C}_y(111)$ system was studied. As shown in Fig. 2 d, e, f, the W atoms occupy the positions of titanium vacancies. Surface configuration data are characterized by high values of adsorption energy (see Table 2). The

Впервые установлено, что адсорбция вольфрама на малодефектных поверхностях $Ti_xC_y(111)$ в разных связывающих позициях приводит к существенной перестройке локальной атомной структуры и зонного энергетического спектра. Показано, что при наличии вакансии в самом верхнем слое титана атомы вольфрама способны замещать их позиции, образуя W-C связи длиной $d_{W-C}=2,03 \text{ \AA}$; если же одновременно присутствуют вакансии титана и углерода, то атом W может занимать положение вакансии Ti. В результате изучения высказано предположение о том, что на ранних стадиях нуклеации вольфрама на полярной поверхности систем $Ti_xC_y(111)$ могут реализоваться три предложенных механизма реконструкции поверхности, ответственные за формирование новых свойств материала.

Определены эффективные заряды на атомах титана и углерода, окружающих атом вольфрама в разных реконструкциях. На основе DFT-расчетов установлен перенос заряда от атома титана к атомам вольфрама и углерода. Подобный перенос заряда, на наш взгляд, обусловлен реконструкцией локальной атомной и электронной структур. Понижение симметрии решетки, связанное с Ti- и C-вакансиями, приводит к увеличению более чем в 1,2 раза энергии адсорбции в позиции A для систем W/Ti_xC_y . Величина энергии адсорбции $E_{ads} = -12,21 \text{ эВ/атом}$ дает нам основание для предположения о том, что позиция A может быть центром нуклеации атомов W в системе $W/Ti_xC(111)$.

highest value is $= -12.21 \text{ eV/atom}$ corresponding to the binding position A, where the adsorbate replaces the titanium vacancy position. It should be noted that during relaxation, the atom W from the position C can be displaced to the position of the vacancy Ti (position A) or remain in position C in the presence of a carbon vacancy. Analysis of the data in Table 2 shows that a decrease in the lattice symmetry associated with the Ti- and C-vacancies leads to an increase in the adsorption energy in the A position for W/Ti_xC_y systems by more than 1.2 times. The value $= -12.21 \text{ eV/atom}$ gives us the basis for the assumption that position A can be the nucleation center of W atoms in the $W/Ti_xC(111)$ system. Here, the atom W has occupied the vacancy position of the Ti atom in the uppermost layer, which confirms the high probability of realizing the first mechanism for structuring the surface at an early stage. Values of adsorption energy W in position A (on metal) in stoichiometric and non-stoichiometric systems in comparison with similar estimates are given in Table. 2.

Analysis of the results in Table 2 shows that the adsorption energy of d-metals on the polar surface is 1.9 times larger than on the (001) TiC surface. A similar relation holds for the adsorption energy of atomic oxygen on surfaces (111) and (001) of 2D (Ti) Ti. The increase in the degree of tungsten coating to $= 1 \text{ MS}$ in position B (fcc) on TiC (111) correlates with an increase in the adsorption energy by 1.2 times (see Table 2). It should be noted that in the early stages of tungsten nucleation on the polar surface of TiC (111), $Ti_xC(111)$ and $TiC_y(111)$ systems, the three possible surface reconstruction mechanisms responsible for the formation of new material properties can be realized.

In the $W/Ti_xC_y(111)$ and $W/TiC(111)$ systems considered above, the electron spectrum of carbon, titanium and tungsten atoms depends on the intensity of the charge transfer processes (see Table 3) between the W atom and the nearest-neighbor atoms. The layered electron energy spectrum calculated by us allows us to state that the titanium atoms of the uppermost layer are in a chemical bond with tungsten. The presence of a 2 eV shift in the energy band of the 2p-states band of the upper bilayer (Ti, C) carbon allows us to speak about the existence of the $C2p-W5d$ interaction, which weakens in the underlying layers of carbon. The Ti and C atoms most distant from tungsten form the density of states at the Fermi level, formed mainly by the $Ti3d$ - and $C2p$ -states. Unsaturated states near the Fermi level arise as a result of overlapping

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Lekatou, A.E.Karantzalis, A.Evangelou, V.Gousia, G.Kaptay, Z.Gácsi, P.Baumli, A.Simon. Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behaviour, – Materials & Design, 2015, v.65, p.1121–1135.
2. Y.T.Pei, C.Q.Chen, K.P.Shaha, J.T.M. De Hosson, J.W. Bradley, S.A.Voronin, M.Čada. Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering, – Acta Materialia, 56 (2008) 696–709.
3. Скрипченко А. И., Попов В. Д., Кондратьев С. Ю. Возможности лазерного легирования деталей машиностроения, – РИТМ № 54, 23–29.
4. Бирюков В. Лазерное упрочнение и легирование сталей. – Фотоника, 2011, № 3, с. 34–37.
5. R.Souda, W.Hayami, T.Aizawa, S.Otani, Y.Ishizawa. Surface segregation in titanium carbide studied by low-energy Li^+ ion scattering, Surface Science, 303 (1994) 179–186.

6. **C.Roberto, B.I.Lundqvist.** Nature of adsorption on TiC (111) investigated with density-functional calculations, – Physical Review B, 75 (2007) 235438.
7. **C.Lambert-Mauriat, V.Oison, L.Saadi, K.Aguir.** Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface, – Surface science, 606 (2012) 40–45.
8. **S.N.Lekakh, N.I.Medvedeva.** Ab initio study of Fe adsorption on the (001) surface of transition metal carbides and nitrides, – Computational Materials Science 106 (2015) 149–154.
9. **Victor V.Ilyasov, Khang D.Pharm, Igor V.Ershov, Chuong V.Nguyen, Nguyen N.Hieu.** Effect of oxygen adsorption on structural and electronic properties of defective surfaces (0 0 1), (1 1 1), and (1 1 0) TiC: Ab initio study. – Computational Materials Science 124 (2016) 344–352.
10. **P.Giannozzi, S.Baroni, N.Bonini et al.** – J.Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009).
11. **B.Jiang, G.Zhou, K.Huang, J.Hou, S.Jiao, H.Zhu.** Structural stability of β -TiO with disordered vacancies: A first-principles calculation, – Physica B: Condensed Matter, 421 (2013) 110–116.
12. **В.В.Илясов, Д.К.Фам.** Ab initio моделирование и наноструктурирование поверхности карбида титана лазерным излучением, – Вестник ДГТУ, 2014, Т. 14, № 4(79) с. 72–85.
13. **Clementi, E., D.Raimondi, and W.Reinhardt.** Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 electrons. – Journal of Chemical Physics, 1967. 47 (4): p. 1300–1307.
14. **V.V.Ilyasov, K.D.Pharm, G.E.Yalovega, I.V.Ershov, A.V.Ilyasov, C.V.Nguyen.** First principles investigations of the influence of O-adsorption on the structural and electronic properties of TiC (111) surfaces with vacancies, – Surface Science, 649 (2016) 20–26.

and hybridization of the surface states of the W, Ti, and C atoms.

It was established for the first time that adsorption of tungsten on low-imperfect surfaces of $\text{Ti}_x\text{C}_y(111)$ in different binding positions leads to a significant rearrangement of the local atomic structure and the band energy spectrum. It is shown that, in the presence of a vacancy in the uppermost layer of titanium, tungsten atoms are able to replace their positions, forming W-C bonds of length = 2.03 Å; if titanium and carbon are simultaneously present, then the atom W can occupy the position of the vacancy Ti. As a result of the study, it was suggested that in the early stages of tungsten nucleation on the polar surface of the $\text{Ti}_x\text{C}_y(111)$ systems, three proposed surface reconstruction mechanisms that are responsible for the formation of new material properties can be realized.

The effective charges on the titanium and carbon atoms surrounding the tungsten adsorbed atom in different reconstructions are determined. Based on the DFT calculations, charge transfer from the titanium atom to tungsten and carbon atoms is established. Such a transfer of charge, in our opinion, is due to the reconstruction of local atomic and electronic structures. The decrease in the lattice symmetry associated with the Ti- and C-vacancies leads to an increase in the adsorption energy in the A position for $\text{W/Ti}_x\text{C}_y$ systems by more than 1.2 times. The value of the adsorption energy = -12.21 eV/atom gives us the basis for the assumption that position A can be the center of nucleation of W atoms in the $\text{W/Ti}_x\text{C}(111)$ system.

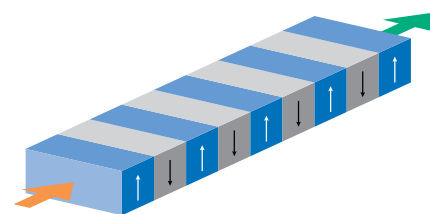
ПЕРИОДИЧЕСКИ ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ РРХХ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Периодические кристаллические структуры на основе ниобата или танталата лития (РРХХ) позволяют эффективно генерировать и преобразовывать длины волн лазерного излучения.

Такие структуры характеризуются периодической модуляцией нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$ с пространственным периодом порядка $\lambda/4$. Благодаря этому возникает квази-фазовый синхронизм (quasi-phase-matching) между основной и второй гармониками, распространяющимися в противоположных направлениях. Квази-фазовый синхронизм позволяет компенсировать расогласованность фазовой скорости между

взаимодействующими волнами, а также избавиться от неустойчивости, возникающей при распространении гармоник навстречу друг другу. РРХХ позволяют реализовывать следующие процессы: генерация второй гармоники, суммарной частоты, разностной частоты, оптическая параметрическая генерация и осцилляция.

Использование РРХХ-структур позволяет генерировать излучение среднего ИК-диапазона (2–5 мкм). По сравнению с другими методами генерации, метод использования РРХХ позволяет эффективнее перестраивать длину волны излучения.



Основные применения РРХХ: высокоскоростная оптическая обработка сигналов, лазерные RGB-дисплеи, биомедицина, детектирование газов и многие другие инновационные приложения фотоники.

Жукова Мария, ОЭС Снежногорск, m.zhukova@oessp.ru
по материалам www.hcphotonics.com