

# ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В $\alpha$ -Ti И $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

Н. Д. Горев<sup>a,b</sup>, А. В. Бакулин<sup>a\*</sup>, С. О. Каспарян<sup>a,b</sup>, С. Е. Кулькова<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Томск, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 14 марта 2025 г.,  
после переработки 4 апреля 2025 г.  
Принята к публикации 4 апреля 2025 г.

Методом проекционных присоединенных волн рассчитаны энергии образования дефектов внедрения и замещения, заселенности орбиталей Гамильтона, локализация электронов, объем Вороного и другие характеристики  $\alpha$ -Ti и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Показано, что металлические примеси предпочитают занимать междоузельные позиции с низкой локализацией электронов. Энергетически предпочтительной позицией внедрения в  $\alpha$ -Ti для большинства примесей является краудион между атомами Ti, расположенными в смежных плоскостях (0001), тогда как в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al сплав — гексаэдрическая позиция в центре титанового треугольника. Их предпочтительность обусловлена в основном химическим вкладом в энергию образования дефекта. В целом наличие алюминия в сплаве приводит к повышению энергии образования дефектов. В  $\alpha$ -Ti энергия замещения для 3d-металлов середины ряда лишь на 0.13–0.67 эВ ниже, чем энергия внедрения в краудион, тогда как для металлов IIIA группы эта разница существенно выше (2.60–3.13 эВ). Напротив, заселенность орбиталей Гамильтона для переходных металлов середины 3d-периода является максимальной и составляет 3.9–4.7 эВ. Подобная тенденция характерна и для  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al: меньшая разница в энергии образования дефектов замещения и внедрения, более прочная связь примеси в позиции внедрения. Локализация электронов повышается вблизи примесей простых металлов, что свидетельствует о повышении ковалентного вклада в механизм их химической связи в позициях внедрения.

DOI: 10.31857/S0044451025070119

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Примеси и легирующие добавки металлов и легких элементов определяют многие свойства титана и его сплавов, например, кинетику фазового перехода, выделение преципитатов, охрупчивание и другие [1–4]. Хотя титан имеет наилучшее отношение прочности к плотности, его использование ограничено из-за высокой цены, которая в основном является результатом высокой реакционной способности титана с кислородом [2]. С другой стороны, такая реакционная способность с кислородом приводит к образованию стабильного поверхностного слоя оксида, что обуславливает хорошую коррозионную стойкость титана в различных агрессивных средах. В то же время кислород, диффундируя из

оксидной пленки в титан, повышает его хрупкость и стоимость последующей обработки [2]. Легирование простыми и переходными металлами позволяет повысить прочность и коррозионную стойкость титана и его сплавов [3, 4]. Известно, что V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo и ряд других элементов являются  $\beta$ -стабилизаторами и понижают температуру фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta$ . Сплавы на основе  $\alpha$ -Ti с небольшим включением  $\beta$ -фазы широко используются в химической промышленности, благодаря своим антикоррозионным свойствам [3]. Так называемые сплавы «near- $\alpha$ » идеально подходят для использования при высоких температурах, поскольку сочетают в себе высокое сопротивление ползучести  $\alpha$ -сплавов с прочностью  $\alpha+\beta$ -сплавов. Сплавы титана с  $\beta$ -фазой используются в медицине. Однако диффузия примесей может приводить к локальным изменениям их концентрации, что негативно отражается на свойствах титана и его сплавов.

\* E-mail: bakulin@ispms.ru

Атомная диффузия связана со многими процессами в материалах и определяет ряд их механических свойств [5, 6]. Знание коэффициентов диффузии и ее анизотропии важно для понимания процессов окисления и гидрирования, прогнозирования термической стабильности защитных покрытий, сопротивления ползучести и других характеристик. Экспериментальное определение механизма диффузии является достаточно сложным, поскольку традиционные методы оценки коэффициента диффузии, такие как метод меченых атомов или масс-спектрометрия вторичных ионов, позволяют установить лишь концентрационную зависимость диффундирующего элемента от расстояния до поверхности образца и рассчитать коэффициент диффузии ( $D$ ), но не вскрыть микроскопический механизм диффузии. Известно, что некоторые  $3d$ -металлы, такие как Fe, Co, Ni, демонстрируют в  $\alpha$ -Ti аномально высокую скорость диффузии с коэффициентом диффузии на 4–5 порядков выше, чем коэффициент самодиффузии [7–9]. Кроме того, для этих элементов отношение коэффициентов диффузии (по двум взаимно перпендикулярным направлениям)  $D_c/D_a > 1$ , тогда как самодиффузия характеризуется обратным соотношением [10]. Было сделано предположение, что аномально быстрая диффузия реализуется с помощью междоузельного механизма [7–9], однако подтверждений этому не было. Согласно экспериментальным данным [11–14], металлы IIIA группы (Al, Ga, In), а также некоторые переходные металлы (Zr, Hf, Au) относятся к нормальным примесям, и их коэффициент диффузии совпадает по порядку величины или на 1–2 порядка меньше, чем коэффициент самодиффузии в  $\alpha$ -Ti. При этом анизотропия диффузии этих элементов такая же, как самодиффузии ( $D_c/D_a < 1$ ). Последнее является указанием на вакансионный механизм диффузии этих примесей в  $\alpha$ -Ti.

Современные методы в рамках теории функционала плотности (DFT) [15] в сочетании с теорией переходного состояния [16] позволяют оценить температурный коэффициент диффузии примесей для конкретных механизмов. В основном в теоретических работах внимание уделялось диффузии легких элементов (H, O, B, C) в различных металлах [17–24] и ссылки в них. В сплавах изучалась диффузия кислорода [25–30] и водорода [31–33], тогда как металлическим примесям уделялось существенно меньшее внимание [34–36]. В работах [34, 35] изучалась диффузия ряда простых и переходных металлов в  $\alpha$ -Ti в рамках вакансионного механизма. Было показано, что диффузия вдоль базальной плоскости идет

быстрее, чем вдоль оси  $c$ , при этом скорость диффузии  $d$ -металлов выше, чем  $s,p$ -элементов. В работе [36] рассчитывались значения энергии миграции и экспоненциальной части коэффициента диффузии при температуре 1000 К для ряда примесей в  $\alpha$ -Ti. Полученные значения экспоненциальной части коэффициента диффузии при температуре 1000 К для Mn, Fe и Co превышают на 2–3 порядка экспериментальные данные и меньше на порядок для Ni и Cu. Авторы [36] считают, что небольшая разница в энергиях образования дефекта внедрения и замещения в случае быстрых диффузеров является основной причиной их возможной диффузии по междоузельному механизму. Недавно в работе [37] нами был проведен непосредственный расчет коэффициента диффузии Fe в  $\alpha$ -Ti в рамках двух механизмов и обнаружено хорошее согласие результатов для междоузельного механизма с экспериментом [7]. Было установлено, что возможность атомов Fe диффундировать по междоузлиям связана не только с небольшой разницей в энергиях образования дефекта внедрения и замещения, но и с невысокими значениями барьеров миграции [37].

Сплав  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al имеет такую же гексагональную структуру как  $\alpha$ -Ti и может рассматриваться как упорядоченный твердый раствор Al в  $\alpha$ -Ti (25 ат.% Al). В наших работах [25–27] ранее была рассмотрена диффузия кислорода в сплавах Ti–Al и установлена причина более быстрой его диффузии в  $\alpha$ -Ti по сравнению со сплавом Ti<sub>3</sub>Al. Подобная ситуация характерна и для металлических примесей, обнаруживающих аномально быструю диффузию в обоих материалах. Однако наличие двух подрешеток в сплаве, только одна из которых может обеспечить диффузию примеси по вакансионному механизму, и большое число возможных позиций внедрения делает непосредственный расчет коэффициента диффузии металлических примесей в рамках двух механизмов очень трудоемким. В этой связи в качестве начального этапа изучения диффузии примесей простых и переходных металлов в сплаве мы проводим сравнительный анализ ряда структурных и электронных характеристик, таких как энергия образования дефектов, заселенность орбиталей Гамильтона, локализация электронов в решетке, объем Вороного и других, в  $\alpha$ -Ti и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Данное исследование позволит не только вскрыть влияние второго компонента сплава на упомянутые выше характеристики, но и определить общие тенденции в поведении быстрых и нормальных диффузеров в разных средах.

## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расчеты атомной и электронной структуры проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) [38, 39] в плосковолновом базисе, реализованным программным кодом VASP [40–42], с обобщенно-градиентным приближением (GGA-PBE) [43] для обменно-корреляционного функционала. В основном состоянии титан ( $\alpha$ -Ti) и сплав  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al имеют гексагональную плотноупакованную структуру (пространственная группа №194,  $P6_3/mmc$ ) типа  $A3$  и  $D0_{19}$  соответственно. Теоретические параметры решетки  $\alpha$ -Ti ( $a = 2.921 \text{ \AA}$  и  $c = 4.634 \text{ \AA}$ ) и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al ( $a = 5.736 \text{ \AA}$  и  $c = 4.639 \text{ \AA}$ ) отличаются от экспериментальных (2.951  $\text{\AA}$  и 4.684  $\text{\AA}$  [44], 5.770  $\text{\AA}$  и 4.616  $\text{\AA}$  [45]) примерно на 1%. Из соотношения параметров элементарную ячейку сплава можно представить как удвоенную по двум направлениям в базальной плоскости ячейку титана, в которой два из восьми атомов заменены на алюминий. В  $\alpha$ -Ti атомы занимают 2c-позиции (1/3, 2/3, 1/4) по классификации Вайкоффа; в сплаве атомы алюминия занимают эти же позиции, а атомы титана находятся в 6h-позициях с координатами ( $x, 2x, 1/4$ ), где  $x \approx -1/6$ . Для оценки энергии образования дефектов внедрения и замещения использовались суперъячейки Ti ( $4 \times 4 \times 3$ ) и Ti<sub>3</sub>Al ( $2 \times 2 \times 3$ ), содержащие 96 атомов. Проводилась полная оптимизация атомной структуры дефектных систем, включающая как релаксацию атомных позиций, так и изменение объема суперъячейки. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки  $k$ -точек  $3 \times 3 \times 3$ . Сходимость считалась достигнутой, если разница полных энергий двух последовательных итераций не превышала  $10^{-6}$  эВ. Критерий сходимости по силам, действующим на атомы, составлял  $10^{-4}$  эВ/ $\text{\AA}$ .

Энергия образования дефекта рассчитывалась по следующей формуле:

$$E^f = E^{def} - E^{id} - E(\text{Me}) + nE(\text{Ti}/\text{Al}), \quad (1)$$

где  $E^{def}$  и  $E^{id}$  — полная энергия дефектной и идеальной суперъячейки титана или сплава,  $E(\text{Me})$  и  $E(\text{Ti}/\text{Al})$  — полные энергии примеси и титана или алюминия в основном состоянии в расчете на атом, параметр  $n$  равен нулю в случае дефекта внедрения и единице при образовании дефекта замещения. При таком определении, чем меньше  $E^f$ , тем легче образуется дефект. Для Fe рассматривалась ферромаг-

нитная ОЦК-структура, для Co — ферромагнитная ГПУ, для Al — ГЦК, для Ga — орторомбическая, а для Ti — ГПУ.

Механический ( $MC$ ) и химический ( $CC$ ) вклады в энергию образования дефекта рассчитывались с помощью процедуры, предложенной в работе [46]. Механический вклад имеет смысл энергии упругой деформации, вызванной образованием дефекта, значение химического вклада в случае дефекта внедрения соответствует изменению полной энергии системы при образовании связей примесного атома с атомами матрицы, а в случае дефекта замещения  $CC$  может интерпретироваться как разница в прочности новых связей примесь-матрица и между атомами матрицы. Стабильность позиций определялась с помощью расчета фононных частот примесного атома в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, которые оценивались методом конечных смещений. Примесный атом и ближайшие к нему атомы матрицы смещались по трем направлениям на  $\pm 0.02$ ,  $\pm 0.04$  и  $\pm 0.06 \text{ \AA}$ .

Кривые заселенности кристаллических орбиталей Гамильтона (СОНР) [47, 48] рассчитывались с помощью программы LOBSTER [49]. В рамках данного подхода зонная структура, представляющая собой спектр одночастичных энергий, переписывается в виде суммы парных орбитальных вкладов, которые и называют заселенностью кристаллических орбиталей Гамильтона. По определению отрицательные значения СОНР соответствуют связующим состояниям, поэтому принято изображать кривые  $-$ СОНР. Интеграл от этих кривых представляет собой разность энергии связующих и разрыхляющих состояний и может использоваться для оценки прочности межатомных связей. Для оценки переноса заряда между атомами использовался метод DDEC6 [50, 51]. Объем междоузлий оценивался как объем многогранника Вороного, описанного вокруг примесного атома или вокруг геометрического центра междоузлия в идеальном титане и сплаве. Напомним, что многогранник Вороного (или область Дирихле–Вороного) некоторого атома строится таким образом, чтобы содержать внутри все точки, расположенные ближе к этому атому, чем к любому другому. Для получения дополнительных сведений об особенностях электронной структуры исследуемых материалов и межатомных связей рассчитывалась функция локализации электронов (ELF) [52]:

$$\text{ELF} = \left[ 1 + \left( \frac{D}{D_h} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $D$  и  $D_h$  — плотности кинетической энергии электронов исследуемой системы и однородного электронного газа соответственно:

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (3)$$

и

$$D_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{5/3} \rho^{5/3}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4)  $\varphi_i$  — одночастичная волновая функция,  $\rho = \sum_i |\varphi_i|^2$  — электронная плотность. Согласно определению (2), ELF может принимать значения от нуля до единицы. Области с  $ELF = 1$  соответствуют полной локализации электронов, при  $ELF = 0.5$  электронные пары полностью делокализованы, как в однородном электронном газе, тогда как значения функции локализации близкие к нулю описывают области, разделяющие электронные пары. Отметим, что при расчете ELF принимались во внимание только валентные электроны.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Дефекты в $\alpha$ -Ti

Напомним, что в качестве позиций внедрения в  $\alpha$ -Ti могут быть рассмотрены следующие междуузлия (рис. 1): октаэдрические ( $O$ ), тетраэдрические ( $T$ ), два типа гексаэдрических ( $H_O$  и  $H_T$ ), расположенных между  $O$ - или  $T$ -позициями, а также два краудиона ( $C$  и  $C_b$ ): первый соответствует позиции между атомами титана, расположенными в смежных атомных слоях (0001), второй — между атомами титана одного слоя. Позицию замещения будем обозначать  $S$ . Расчеты показали, что для всех рассмотренных примесей позиция базального краудиона ( $C_b$ ) является нестабильной, и при оптимизации атомной структуры примесный атом смещается в  $O$ -позицию. Кроме того,  $T$ -позиция характеризуется наличием двух мнимых частот, соответствующих колебанию в плоскости (0001), а обе гексаэдрические позиции демонстрируют наличие одной мнимой частоты, отвечающей колебанию вдоль направления [0001]. Таким образом, стабильными позициями внедрения для всех рассмотренных примесей являются только позиции  $C$  и  $O$ . Объемы многогранников Вороного, соответствующие позициям  $C$ ,  $O$  и  $S$ , равны 7.20, 7.56 и 17.1  $\text{\AA}^3$ .

Расчитанные энергии образования дефектов, механический и химический вклады в эти энергии и некоторые структурные и электронные характеристики  $\alpha$ -Ti с соответствующими дефектами приведены в табл. 1 для ряда репрезентативных примесей

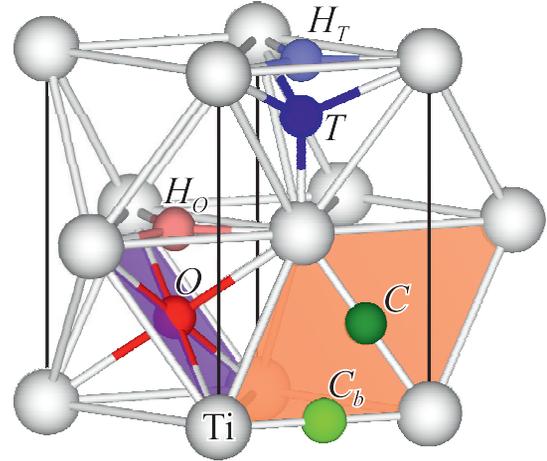


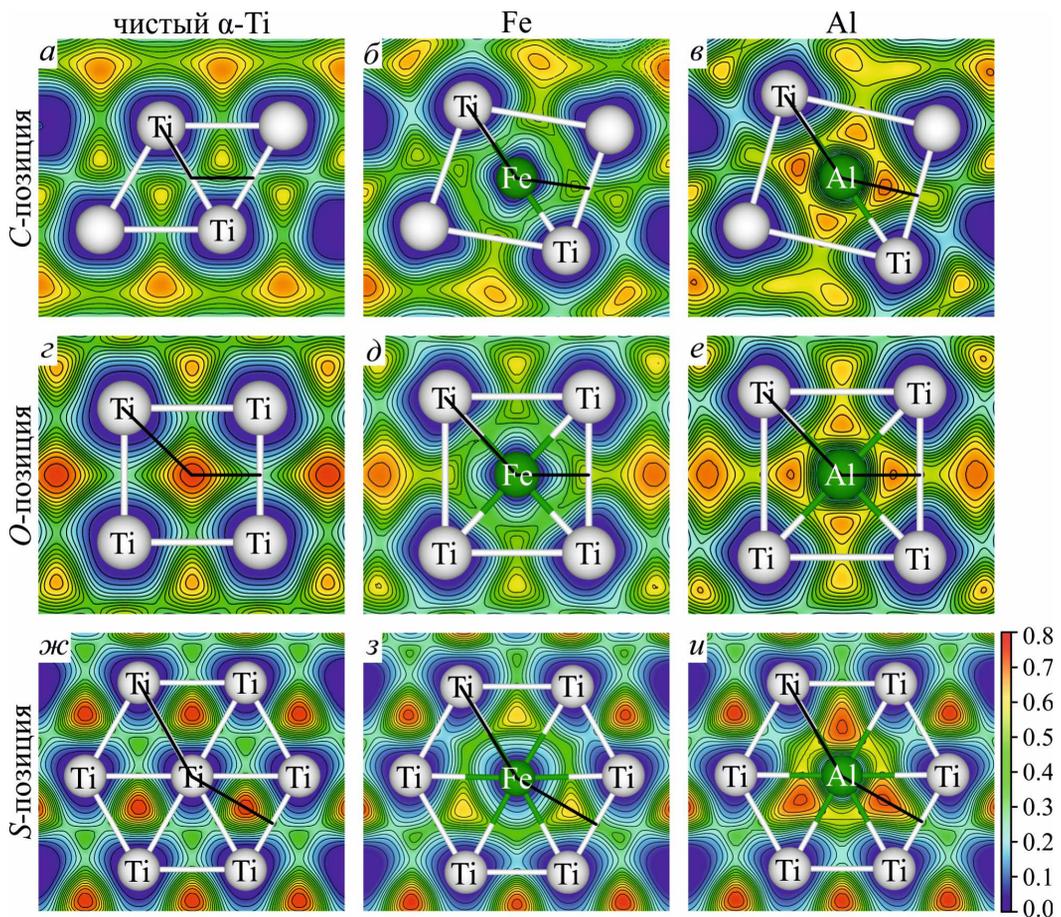
Рис. 1. Позиции внедрения примесей в  $\alpha$ -Ti

Fe, Co, Al и Ga. Здесь и далее индексы «in» и «out» означают, что речь идет о связях между атомами, расположенными в одном атомном слое (0001) и в смежных слоях соответственно. Видно, что примеси переходных металлов легче всего образуют дефект замещения, а внедрение в энергетически предпочтительную  $C$ -позицию требует на 0.17 – 0.67 эВ большей энергии. Первый факт обусловлен небольшим отличием атомных радиусов Fe, Co от значения для Ti, а второй – большими по модулю отрицательными значениями химического вклада в  $E^f$ . Перенос заряда к атомам Fe и Co практически не зависит от занимаемой позиции. Отметим, что электроотрицательность ( $\chi$ ) Fe и Co на 0.29 и 0.34 больше, чем Ti. Как видно в табл. 1, значения –ICоНР обеих примесей в  $C$ -позиции существенно выше, чем в  $O$ , что означает большую прочность связей в краудионе, что коррелирует с данными заселенности перекрытия орбиталей ( $\theta$ ), рассчитанными методом DDEC6 [50, 51]. Поскольку объем Вороного  $C$ -междуузлия меньше, чем соответствующий объем  $O$ -позиции, то внедрение в краудион увеличивает механический вклад в  $E^f$ , при этом длины связей Me–Ti в краудионе на 0.13–0.19  $\text{\AA}$  меньше.

В случае примесей  $s,p$ -элементов (Al и Ga) энергия образования дефекта замещения отрицательная, т. е. замещение атома Ti происходит с выделением энергии, что обусловлено большими по модулю отрицательными значениями  $CC$ -вклада, который был положительным для  $d$ -металлов (табл. 1). Таким образом, образующиеся связи Al(Ga)–Ti более прочные, чем исходные Ti–Ti, хотя при этом значения –ICоНР понижаются незначительно по сравнению с  $d$ -металлами. Внедрение атомов Al и Ga в  $C$ -позицию требует энергии практически в два

**Таблица 1.** Рассчитанные энергии образования дефектов ( $E^f$ ), механический ( $MC$ ) и химический вклады ( $CC$ ) в эти энергии, изменение объема многогранника Вороного ( $\Delta V$ ), длина ( $d$ ) и значения  $-ICOHP$  связей  $Me-Ti$ , а также зарядовое состояние примесного атома ( $\Delta Q$ ); данные, обозначенные «\*», взяты из работы [36]

Me	Позиция	$E^f$ , эВ	$MC$ , эВ	$CC$ , эВ	$\Delta V$ , $\text{\AA}^3$	$d$ , $\text{\AA}$	$-ICOHP$ , эВ	$\Delta Q$ , эл.
Ti	<i>S</i>	—	—	—	—	$2.29_{in}, 2.87_{out}$	$1.61_{in}, 1.82_{out}$	0.00
Fe	<i>C</i>	0.76, 1.01*	1.63, 1.74*	-0.87, -0.74*	+5.40	2.08	4.34	-0.80
	<i>O</i>	1.02, 1.17*	1.47, 1.42*	-0.45, -0.25*	+3.67	2.31	3.09	-0.81
	<i>S</i>	0.59, 0.41*	0.26	0.33	-1.50	$2.73_{in}, 2.90_{out}$	$1.48_{in}, 2.03_{out}$	-0.80
Co	<i>C</i>	0.86, 1.04*	1.83, 1.88*	-0.97, -0.84*	+5.82	2.14	3.87	-0.78
	<i>O</i>	1.05, 1.17*	1.56, 1.47*	-0.51, -0.31*	+5.03	2.33	2.88	-0.80
	<i>S</i>	0.19, 0.26*	0.10	0.09	-1.25	$2.81_{in}, 2.76_{out}$	$1.46_{in}, 1.87_{out}$	-0.79
Al	<i>C</i>	2.00, 2.23*	3.36, 3.44*	-1.36, -1.21*	+8.55	2.49	2.75	-0.14
	<i>O</i>	2.29, 2.43*	2.86, 2.84*	-0.57, -0.41*	+6.50	2.50	2.69	-0.12
	<i>S</i>	-0.92, -0.88 [1] -0.93*	0.07	-0.99	-0.49	$2.90_{in}, 2.85_{out}$	$1.55_{in}, 1.70_{out}$	-0.17
Ga	<i>C</i>	1.56	3.16	-1.60	+8.32	2.46	3.09	-0.52
	<i>O</i>	1.75	2.52	-0.77	+7.14	2.47	2.94	-0.54
	<i>S</i>	-1.04	0.06	-1.10	-0.54	$2.89_{in}, 2.84_{out}$	$1.60_{in}, 1.79_{out}$	-0.55



**Рис. 2.** Функция локализации электронов вблизи позиций *C*, *O* и *S* в идеальном  $\alpha$ -Ti (*a*, *г*, *ж*) и в окрестности примесных атомов Fe (*б*, *д*, *з*) и Al (*в*, *е*, *и*). На рис. *a*-*в* (*г*-*е*) дано распределение ELF в оранжевой (фиолетовой) плоскости, показанной на рис. 1, *ж*-*и* – в базальной плоскости

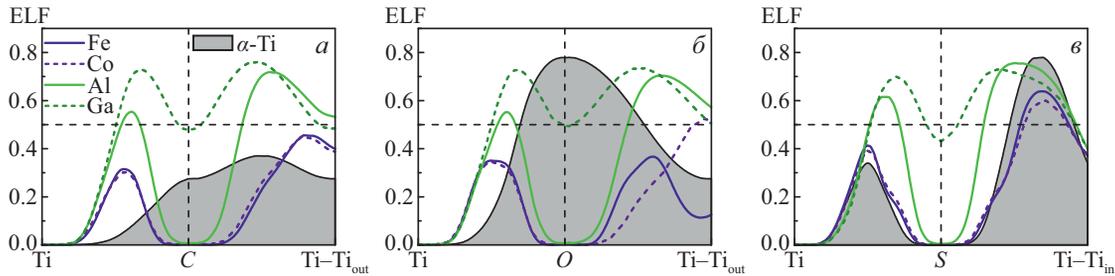


Рис. 3. Значения функции локализации электронов вдоль отрезка, проходящего через атом титана, примесь и середину связи Ti–Ti (черная линия на рис. 2), для примеси в позициях *C* (а), *O* (б) и *S* (е)

раза больше, чем в случае Fe и Co, что обусловлено возрастанием  $MC$  и коррелирует с индуцированным примесями увеличением объема междоузлия (табл. 1). Длины связей Al(Ga)–Ti в *O*- и *C*-позициях практически одинаковые, а перенос заряда от атомов титана также слабо зависит от позиции внедрения.

В идеальном  $\alpha$ -Ti *C*-позиция характеризуется низкими значениями функции локализации электронов, примерно 0.27 (рис. 2а), поскольку области их локализации лежат внутри Ti-треугольников. Внедрение атома Fe приводит к исчезновению этих областей (рис. 2б). Более детальное изменение ELF вдоль отрезков, показанных черной линией на рис. 2, приведено на рис. 3. Видно, что при внедрении Fe и Co область с  $ELF \approx 0.27$  смещается из *C*-позиции на середину связи Me–Ti (рис. 3а). Внедрение атома Fe в *O*-позицию, в которой в случае идеального титана  $ELF = 0.79$ , приводит к понижению локализации электронов в междоузлии (рис. 2г, д), а вокруг примесного атома образуется сферический слой, где  $ELF \leq 0.35$ . На рис. 3б видно, что внедрение Co в *O*-позицию приводит к аналогичным изменениям функции локализации электронов на связи Co–Ti, но, в отличие от Fe, Co индуцирует увеличение локализации электронов до 0.5 в области середины связи Ti–Ti<sub>out</sub>. В случае замещения титана железом максимальное значение ELF на связи Me–Ti незначительно увеличивается (с 0.34 до 0.40), а в центре треугольника, образованного Fe и двумя атомами Ti, уменьшается с 0.78 до 0.60 (рис. 2ж, з и 3в). Перенос заряда к атомам Al и Ga меньше, чем к Fe и Co (табл. 1), однако вокруг них, независимо от занимаемой позиции, формируется область повышенных значений ELF (рис. 2в, е, и). Например, при внедрении атома Al или Ga в *C*-позицию локализация электронов повышается до 0.55–0.70 и 0.73 соответственно (рис. 3а). Аналогичная тенденция имеет место и для других позиций.

В целом металлические примеси предпочитают внедряться в позиции с низкой локализацией электронов. Их влияние на электронную структуру титана зависит от природы примеси: *d*-металлы образуют металлические связи с атомами матрицы и даже способствуют понижению ковалентности связей Ti–Ti, тогда как *s,p*-металлы, напротив, демонстрируют тенденцию к повышению ковалентного вклада.

Были проведены дополнительные расчеты энергий образования дефектов внедрения и замещения других *3d*-металлов, а также In и C. Установлено, что тенденция внедрения в краудион характерна и для всех *3d*-элементов, как видно на рис. 4а, за исключением ванадия. Энергия образования собственного дефекта внедрения в Ti значительно выше, чем для других *d*-металлов, при этом Ti внедряется в *O*-позицию. В свою очередь, In, как другие элементы IIIA группы, предпочитает краудион (рис. 4б). На этом же рисунке для сравнения приведены также данные для типичной примеси внедрения — углерода, который предпочитает внедряться в *O*-позицию, тогда как замещение титана требует существенно большей энергии.

На рис. 5а видно, что в целом разница в энергии образования дефекта внедрения и замещения ( $\Delta E^f$ ) в зависимости от заполнения электронами *3d*-зоны имеет параболическую форму с минимумом для Mn и Fe. Анализ экспериментальных данных о коэффициентах диффузии ( $D$ ) примесей *3d*-металлов (см. ссылки в работах [36, 53]) указывает на отсутствие прямой корреляции между значениями  $E^f$  и  $D$ . В частности, известно, что  $D(\text{Co}) > D(\text{Fe}) > D(\text{Ni})$ . Значение  $\Delta E^f$  для Ni существенно выше, чем для Fe и Co, а их коэффициенты диффузии различаются незначительно. На рис. 5а приведена кривая –ICOHF для этих же примесей, которая имеет вид обратной параболы по отношению к  $\Delta E^f$  и характеризует прочность связей в предпочтительной позиции внедрения. Поскольку –ICOHF для *S*-позиции

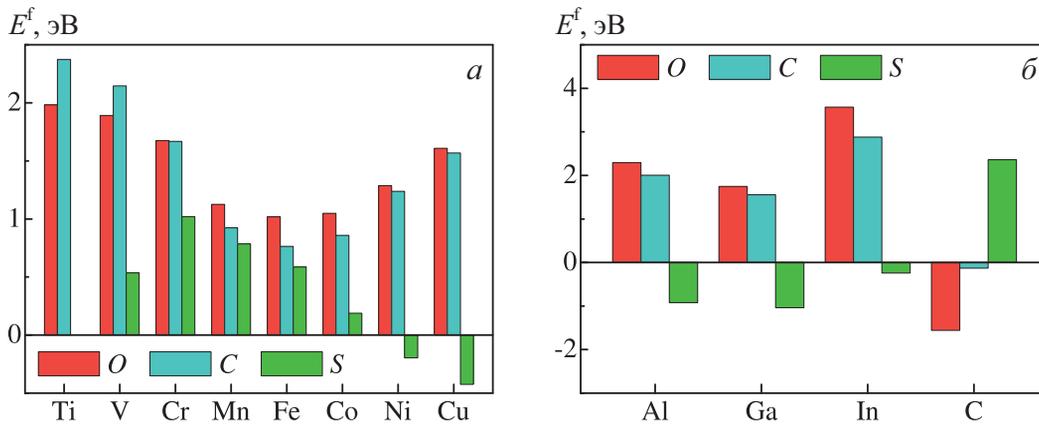


Рис. 4. Энергии образования дефектов внедрения и замещения 3d-металлов (а), а также элементов IIIA группы и углерода (б) в  $\alpha$ -Ti

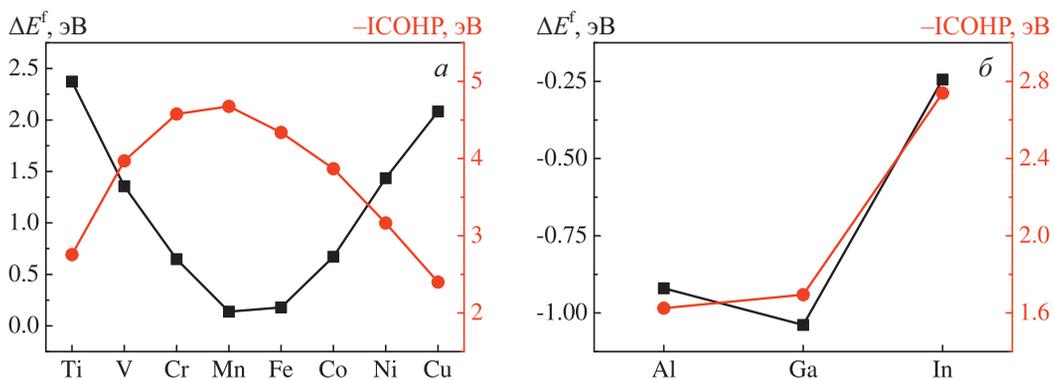


Рис. 5. Значения  $\Delta E^f$  для примесей 3d-металлов в сопоставлении со значениями  $-ICOHP$  для соответствующих позиций внедрения (а),  $E^f$  для примесей IIIA группы в S-позиции в сопоставлении со значениями  $-ICOHP$  (б)

слабо зависит от примеси (табл. 1), то на рис. 5а приведены не разности значений для позиций внедрения и замещения, а непосредственно значения для предпочтительных позиций внедрения. Видно, что для Fe характерна более высокая заселенность орбиталей Гамильтона, чем для Co и Ni, т. е. последним атомам легче диффундировать из данной позиции в другую. Для элементов IIIA группы, которые, как считается, диффундируют по вакансионному механизму, известно, что  $D(Ga) > D(Al) > D(In)$  (см. ссылки из работы [54]), а для энергии образования дефекта замещения имеет место обратное соотношение:  $E^f(Ga) < E^f(Al) < E^f(In)$  (рис. 5б), т. е. в этом случае наблюдается прямая корреляция между  $E^f$  и  $D$ . Кроме того, на рис. 5б видно, что заселенности орбиталей Гамильтона для Al и Ga различаются незначительно, тогда как существенно большее значение  $-ICOHP$  было получено для In, что может указывать на более высокие барьеры миграции In из данной позиции вследствие более сильной свя-

зи в матрице. Таким образом, две данные характеристики ( $\Delta E^f$  и  $-ICOHP$ ) могут быть полезны для прогнозирования диффузионных примесей без непосредственной оценки  $D$ , расчет которого является трудоемким и требует написания дополнительных программ.

### 3.2. Дефекты в $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

В сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al были рассмотрены те же позиции, что и в чистом титане, при этом из-за появления Al имеются позиции двух типов каждая, различающиеся содержанием титана в локальном окружении. Позиции с большим содержанием титана будем обозначать цифрой 1, а с меньшим – 2. Например, O1 – октаэдрическая позиция, образованная шестью атомами Ti, O2 – четырьмя атомами Ti и двумя Al; C1 – краудин между двумя Ti, C2 – между Ti и Al и так далее (рис. 6). Позиции S1 и S2 соответствуют замещению Al и Ti, поскольку в

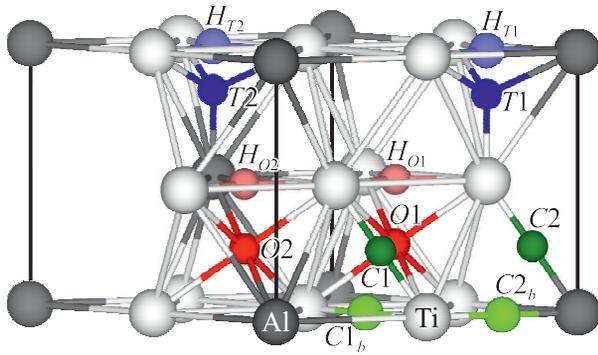


Рис. 6. Позиции внедрения примесей в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

первом случае ближайшими являются 12 атомов Ti, а во втором 8 атомов Ti и 4 атома Al.

Для всех рассмотренных примесей  $C1_b$ -позиция является нестабильной, и при структурной оптимизации примесный атом смещается в  $H_{O1}$ -позицию. Ситуация с  $C2_b$ -позицией более сложная, поскольку примесь, хотя и смещается в сторону  $H_{O2}$ -позиции, но располагается не в центре треугольника, а находится вблизи связи Ti–Ti. В позициях  $T1$  и  $T2$ , как и в  $\alpha$ -Ti, имеются две мнимые частоты колебаний в плоскости (0001). Аналогично, позиции  $H_{T1}$  и  $H_{T2}$  являются динамически нестабильными относительно колебаний вдоль направления [0001]. Однако, в отличие от  $\alpha$ -Ti, в сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al гексаэдрические позиции  $H_{O1}$  и  $H_{O2}$  характеризуются наличием трех вещественных частот. Таким образом, стабильными междоузлиями в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al являются краудиноны, октаэдрические позиции и гексаэдрические позиции между ними. Рассчитанные энергии образования дефектов в этих позициях приведены в табл. 2. Видно, что в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al в отличие от  $\alpha$ -Ti гексаэдрические позиции являются предпочтительными для внедрения Fe и Co, при этом энергия образования дефекта внедрения в  $H_{O1}$ -позиции на 0.32 эВ и 0.17 эВ ниже, чем в  $H_{O2}$ , а для позиций  $O$  и  $C$  выполняется соотношение  $E^f(C1) < E^f(O1) < E^f(O2) < E^f(C2)$ . В случае Co  $C2$ -позиция является нестабильной и примесный атом смещается в  $O2$ -позицию. Увеличение энергии образования дефекта внедрения Fe и Co вблизи алюминия ( $C2$ ,  $O2$ ) по сравнению с аналогичными Ti-обогащенными позициями вызвано повышением механического вклада и понижением по модулю химического вклада. Кроме того, в отличие от  $\alpha$ -Ti в сплаве  $CC$  вклад в  $E^f$  для октаэдрических позиций положительный.

В случае Al и Ga энергии образования дефекта внедрения в  $H_{O1}$ - и  $H_{O2}$ -позиции практически рав-

ны (табл. 2), однако в отличие от Al наименьшая  $E^f$  Ga получена для  $O1$ -позиции, при этом разница с  $H_{O2}$  составляет лишь 0.16 эВ. Кроме того, атомы Al и Ga при структурной оптимизации смещаются из  $C1$ -позиции в  $O1$ . В целом  $E^f$  Fe и Co в сплаве в наиболее предпочтительной  $H_{O1}$ -позиции лишь на 0.1–0.2 эВ выше, чем в  $\alpha$ -Ti, но по сравнению с краудином выше почти в два раза. Значительное повышение  $E^f$  имеет место и в случае  $s,p$ -металлов. В целом появление Al в ближайшем окружении  $s,p$ -примеси ведет к повышению энергии образования дефекта в сплаве. Причиной понижения энергии внедрения Ga в  $O1$ -позицию, по сравнению с  $H_{O1}$ , предпочтительность которой для других примесей обусловлена отрицательным знаком  $CC$ -вклада в  $E^f$ , является существенное понижение  $MC$ -вклада (на 1.23 эВ по сравнению с  $H_{O1}$ ), что объясняется большим объемом  $O1$ -междоузлия (табл. 2). Хотя химический вклад в  $O1$ -позиции для Ga положительный, но он лишь незначительно повышает  $E^f$ . Несмотря на то, что перенос заряда к атомам Fe и Co больше, чем к Al и Ga, область аккумуляции заряда ( $\Delta\rho < 0$  на рис. 7а) имеет форму, близкую к сферической, при этом функция локализации электронов в этой области не превышает 0.5 (рис. 7б). Такая картина не соответствует ни ковалентной полярной связи, ни ее предельному случаю – ионной связи [55]. В случае примеси Ga ELF частично перекрывается с областью аккумуляции электронов (рис. 7д, е), что отражает появление ионной составляющей в механизме химической связи. Последнее также приводит к существенному понижению химического вклада в энергию образования дефекта внедрения Ga в  $O1$ -позиции. При внедрении атома Al распределение разности плотности заряда имеет вид, аналогичный наблюдаемому для Ga (рис. 7в, д), но перенос заряда на 0.45 эл. меньше, а максимумы ELF расположены в треугольниках AlTi<sub>2</sub> и в значительно меньшей степени перекрываются с областями аккумуляции заряда (рис. 6з).

На рис. 8 показана функция локализации электронов вблизи  $H_{O1}$ - и  $H_{O2}$ -позиций в идеальном сплаве и в присутствии примесей Fe и Al. Распределение ELF в окрестности  $H_{O1}$ -позиции (рис. 8а) выглядит так же, как в  $\alpha$ -Ti (рис. 3ж), тогда как вблизи  $H_{O2}$ -позиции область минимума смещена к связи Ti–Ti (рис. 8б). С учетом тенденции металлических примесей внедряться в области с низкими значениями ELF, как было показано на примере Ti, можно объяснить смещение примесного атома в сплаве из центра треугольника (рис. 8г, е). В слу-

**Таблица 2.** Рассчитанные энергии образования дефектов ( $E^f$ ), механический ( $MC$ ) и химический вклады ( $CC$ ) в эти энергии, изменение объема многогранника Вороного ( $\Delta V$ ), длина ( $d$ ) и значения  $-ICOHP$  связей Me–Ti и Me–Al, а также зарядовое состояние примесного атома ( $\Delta Q$ )

Me	Позиция	$E^f$ , эВ	$MC$ , эВ	$CC$ , эВ	$\Delta V$ , Å <sup>3</sup>	$d$ , Å		$-ICOHP$ , эВ		$\Delta Q$ , эл.
						Me–Ti	Me–Al	Me–Ti	Me–Al	
Al	S1	—	—	—	—	2.87 <sub>in</sub>	—	1.62 <sub>in</sub>	—	-0.30
						2.83 <sub>out</sub>		1.68 <sub>out</sub>		
Ti	S2	—	—	—	—	2.87 <sub>in</sub>	2.87 <sub>in</sub>	1.90 <sub>in</sub>	1.62 <sub>in</sub>	0.10
						2.87 <sub>out</sub>	2.83 <sub>out</sub>	1.79 <sub>out</sub>	1.68 <sub>out</sub>	
Fe	C1	1.72	1.92	-0.20	+3.15	1.99	—	5.05	—	-0.79
	C2	2.28	2.34	-0.06	+3.52	1.99	2.16	5.23	3.37	-0.80
	O1	1.82	0.83	0.99	+2.28	2.22	—	3.50	—	-1.05
	O2	2.14	1.49	0.65	+3.30	2.24	2.30	3.52	3.16	-0.74
	H <sub>O1</sub>	1.29	1.68	-0.39	+3.15	2.05	—	4.74	—	-1.03
	H <sub>O2</sub>	1.61	1.99	-0.38	+3.14	2.00	2.31	5.07	3.09	-0.68
	S1	1.91	0.12	1.79	-0.78	2.85 <sub>in</sub>	—	1.65 <sub>in</sub>	—	-0.95
Co	C1	1.74	2.11	-0.37	+3.36	2.02	—	4.54	—	-0.76
						2.76 <sub>out</sub>	1.89 <sub>out</sub>			
	O1	1.81	0.94	0.87	+2.50	2.23	—	3.25	—	-1.02
	O2	1.98	1.52	0.46	+3.46	2.27	2.28	3.24	3.07	-0.72
	H <sub>O1</sub>	1.29	1.96	-0.67	+3.11	2.09	—	4.32	—	-1.05
	H <sub>O2</sub>	1.46	2.13	-0.67	+3.51	2.06	2.27	4.48	3.20	-0.66
	S1	1.59	0.09	1.50	-0.66	2.85 <sub>in</sub>	—	1.60 <sub>in</sub>	—	-0.96
Al	C2	3.61	5.11	-1.50	+6.64	2.49	2.32	2.84	3.31	-0.14
						2.81 <sub>out</sub>	2.72 <sub>out</sub>	1.77 <sub>out</sub>	1.62 <sub>out</sub>	
	O1	3.69	2.87	0.82	+3.98	2.40	—	3.00	—	-0.31
	O2	3.74	3.08	0.66	+5.69	2.44	2.38	2.91	3.06	+0.01
	H <sub>O1</sub>	3.52	3.98	-0.46	+4.67	2.30	—	3.26	—	-0.25
	H <sub>O2</sub>	3.52	4.07	-0.55	+5.82	2.42	2.42	3.06	2.96	0.07
	S2	-0.17	0.09	-0.26	-0.09	2.85 <sub>in</sub>	2.89 <sub>in</sub>	1.83 <sub>in</sub>	1.31 <sub>in</sub>	-0.01
Ga	C2	3.31	3.61	-0.30	+5.63	2.33	2.28	3.79	3.44	-0.45
						2.86 <sub>out</sub>	2.82 <sub>out</sub>	1.65 <sub>out</sub>	1.51 <sub>out</sub>	
	O1	2.88	2.61	0.27	+4.71	2.38	—	3.07	—	-0.76
	O2	3.21	2.80	0.41	+5.37	2.42	2.36	3.11	3.12	-0.46
	H <sub>O1</sub>	3.04	3.84	-0.80	+4.02	2.29	—	3.67	—	-0.71
	H <sub>O2</sub>	3.10	3.88	-0.78	+5.97	2.40	2.41	3.50	3.04	-0.71
	S1	-0.15	0.03	-0.18	-0.08	2.86 <sub>in</sub>	—	1.63 <sub>in</sub>	—	-0.67
S2	-0.19	0.07	-0.26	-0.02	2.84 <sub>in</sub>	2.90 <sub>in</sub>	1.98 <sub>in</sub>	1.20 <sub>in</sub>	-0.40	
					2.85 <sub>out</sub>	2.85 <sub>out</sub>	1.74 <sub>out</sub>	1.39 <sub>out</sub>		

чае Al(Ga) это смещение особенно выражено и угол между связями Ti–Ga(Al)–Ti составляет 167–170°. Функция локализации электронов вблизи C1- и O1-

позиций в чистом  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al и в присутствии примесей имеет практически такой же вид, как и в  $\alpha$ -Ti, поэтому соответствующие рисунки не приводятся.

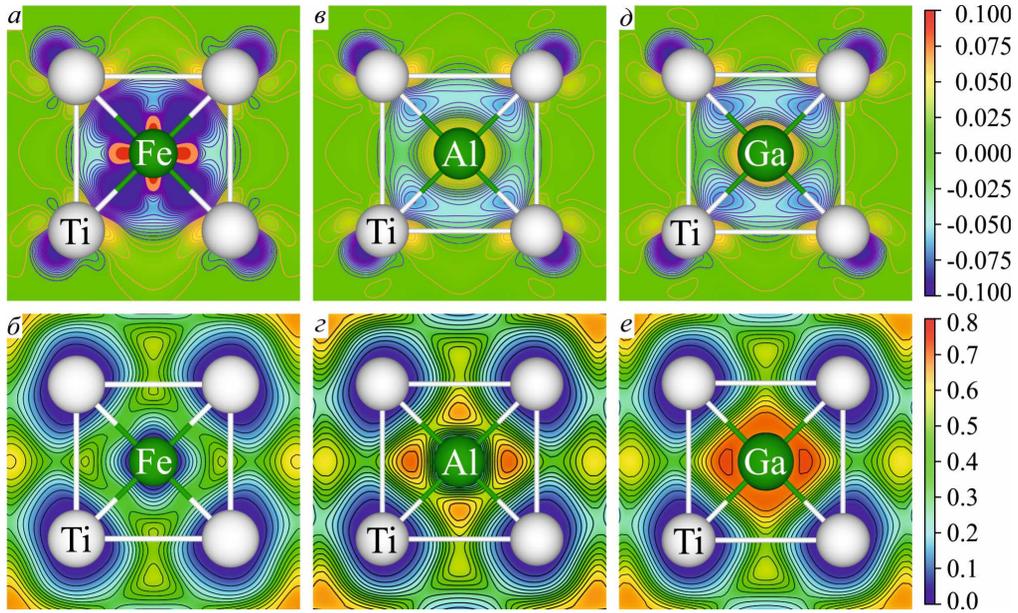


Рис. 7. Разность плотности заряда (сверху) и функция локализации электронов (снизу) вблизи примесного атома Fe (a, б), Al (в, з) и Ga (д, е) в  $O_1$ -позиции в сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

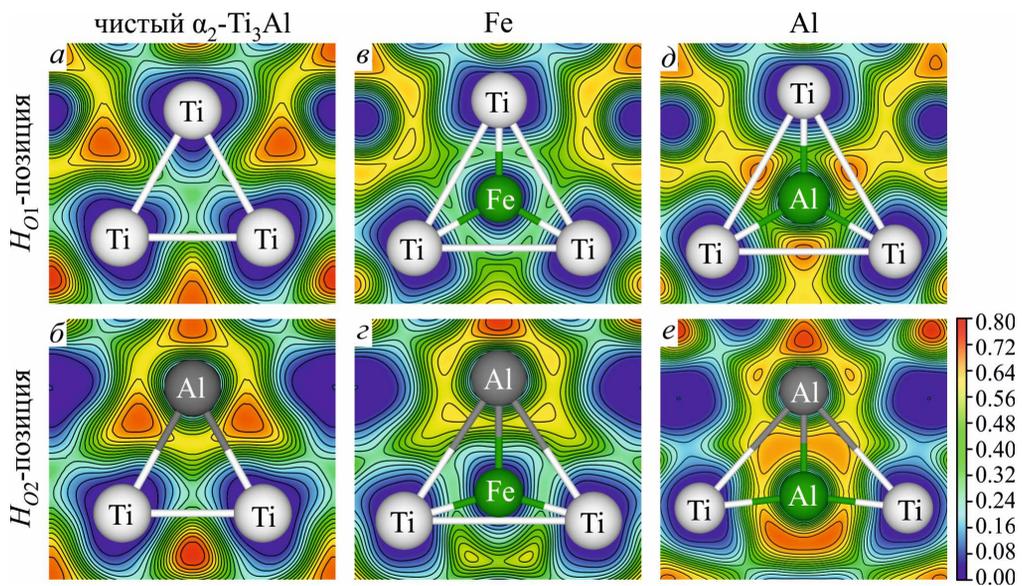


Рис. 8. Функция локализации электронов в плоскости (0001) вблизи позиций  $H_{O1}$  (сверху) и  $H_{O2}$  (снизу) в идеальном сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (a, б) и в окрестности примесных атомов Fe (в, з) и Al (д, е)

Если сопоставить  $\Delta E^f$  Fe и Co в сплаве со значениями заселенности орбиталей Гамильтона, то у Co данная характеристика на 0.34 эВ выше, чем у Fe, однако у первого прочность связей на 0.42 эВ ниже. В целом корреляция между  $\Delta E^f$  и значениями  $-ICONP$  имеет место и в Ti<sub>3</sub>Al. Что касается  $s,p$ -элементов, то для них ситуация сложнее, поскольку они мигрируют по вакансионному меха-

низму, поэтому необходимо принимать во внимание другие факторы, например, влияние примесей на энергию образования вакансии, а также на миграционные барьеры вакансии. Кроме того, экспериментальные данные (см. ссылки из [53]) показывают, что при  $T = 1164$  К коэффициенты диффузии Al и Ga равны, а выше этой температуры быстрее диффундирует Al, однако в  $\alpha$ -Ti подобное поведе-

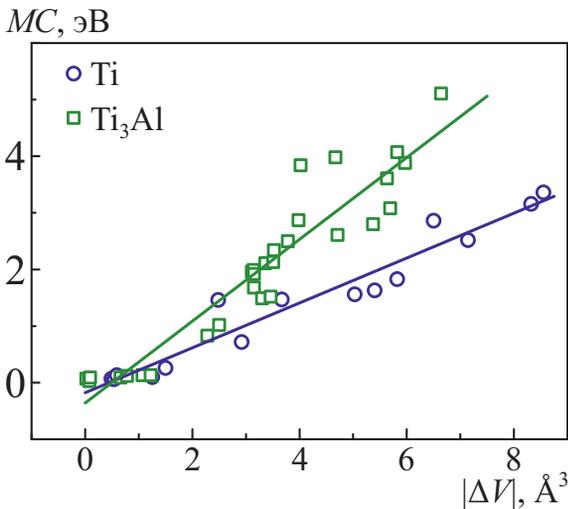


Рис. 9. Корреляция между механическим вкладом в энергию образования дефектов в  $\alpha$ -Ti и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al и изменением по модулю объема многогранника Вороного. Прямые построены методом наименьших квадратов

ние не наблюдается. В этой связи желательны новые эксперименты.

### 3.3. Сравнительный анализ

В целом как в  $\alpha$ -Ti, так и в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al механический вклад в энергию образования дефектов коррелирует с изменением объема многогранника Вороного (рис. 9), но для одинаковых значений  $|\Delta V|$  MC в сплаве больше. Видно, что тангенс угла наклона линии тренда для сплава  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (0.72 эВ/Å<sup>3</sup>) больше, чем для  $\alpha$ -Ti (0.40 эВ/Å<sup>3</sup>), что указывает на большую жесткость сплава. Последнее согласуется с большим значением модуля Юнга сплава (185 ГПа [56]) по сравнению с металлом (~113 ГПа [57]). Коэффициенты корреляции равны 0.97 и 0.95 для титана и сплава соответственно. Построить аналогичный график для  $CC$ -вклада значительно сложнее, поскольку он определяется несколькими факторами, в том числе переносом заряда, что хорошо объясняло наблюдаемые тенденции в случае примесей (O, H, B, C) [58, 59]. Кроме того, появление алюминия вблизи дефекта приводит к увеличению его энергии образования наряду с повышением прочности связей, что должно приводить к понижению коэффициента диффузии. Действительно, порядок  $D(\text{Fe})$  в сплаве составляет примерно  $10^{-17}$ , тогда как при той же температуре 1000 К в титане он достигает  $10^{-13}$  согласно экспериментальным данным [7, 60].

Наконец, интересным представляется вопрос, связанный со стабильностью  $H_{O1}$ - и  $H_{O2}$ -позиций для рассмотренных примесей в сплаве и нестабильностью аналогичной  $H_O$ -позиции в титане. Для краткости далее, если речь идет обо всех позициях  $H_O$ ,  $H_{O1}$  и  $H_{O2}$  одновременно, будем обозначать ее  $H_{O_i}$ , а октаэдрические позиции  $O_i$ . Вследствие геометрии  $H_{O_i}$ -позиций колебания в плоскости (0001) всегда имеют вещественную частоту и интерес представляют только колебания вдоль направления [0001]. На рис. 10 приведено распределение полной электронной плотности ( $\rho$ ) и функции локализации электронов в плоскости (2 $\bar{1}$ 10), проходящей через  $H_{O_i}$ -позиции. Здесь же показаны значения этих величин вдоль линии, ориентированной параллельно [0001] и проходящей через  $O_i$ - и  $H_{O_i}$ -позиции. На рис. 10а,б видно, что отличия в электронной структуре в окрестности  $H_O$ -позиции в  $\alpha$ -Ti и  $H_{O1}$ -позиции в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al незначительные. Обе функции,  $\rho$  и ELF, достигают наибольших значений вдоль вертикальной пунктирной линии в  $O$ - и  $O1$ -позициях, а наименьших — в  $H_O$  и  $H_{O1}$ . При этом минимальные (максимальные) значения  $\rho$  и ELF в сплаве на 2.5% и 14.1% (0.0% и 3.7%) больше, чем в  $\alpha$ -Ti. В случае  $H_{O2}$ -позиции разброс в значениях существенно меньше, а положения максимумов и минимумов  $\rho$  меняются местами. Таким образом, на основе электронной структуры идеальных  $\alpha$ -Ti и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al не удается объяснить стабильность  $H_{O1}$ - и  $H_{O2}$ -позиций.

При смещении примесного атома из любой позиции  $H_{O_i}$  в сторону позиции  $O_i$  химический вклад в  $E^f$  увеличивается, что указывает на ослабление взаимодействия примеси с атомами матрицы. В качестве примера такая зависимость для атома Fe показана на рис. 11 зеленой линией. Видно, что изменение энергии образования дефекта определяется преимущественно механическим вкладом, который имеет разный знак в титане и сплаве. Смещение примесного атома из  $H_O$ -позиции вдоль [0001] приводит к уменьшению расстояния между атомами титана, расположенными в вершинах треугольника, в центре которого находилась примесь. Это уменьшает деформацию кристалла и, как следствие, уменьшает механический вклад (рис. 11а синяя кривая). В случае  $H_{O1}$ -позиции в сплаве ситуация противоположная: небольшое смещение примеси из этой позиции вдоль направления [0001] сначала индуцирует увеличение расстояния между атомами титана в вершинах треугольника и лишь потом, когда смещение примеси достигает некоторого порогового значения, треугольник начинает сжиматься.

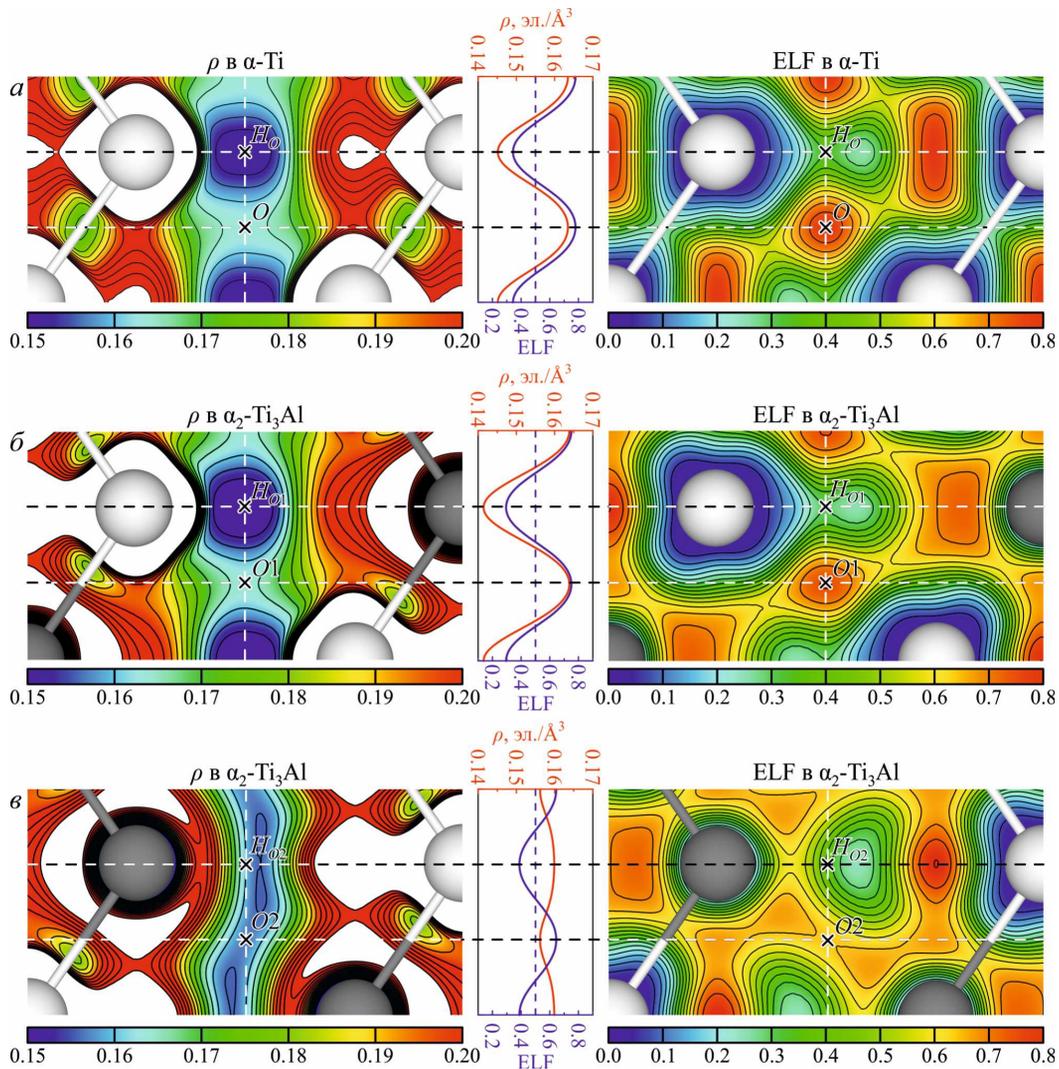


Рис. 10. Полная плотность заряда (слева) и функция локализации электронов (справа) в плоскости  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  вблизи позиций  $O$ ,  $H_O$  в  $\alpha$ -Ti (а), позиций  $O1$ ,  $H_{O1}$  (б) и  $O2$ ,  $H_{O2}$  в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (в), а также значения этих величин вдоль линии, ориентированной параллельно  $[0001]$  и проходящей через данные позиции (по центру)

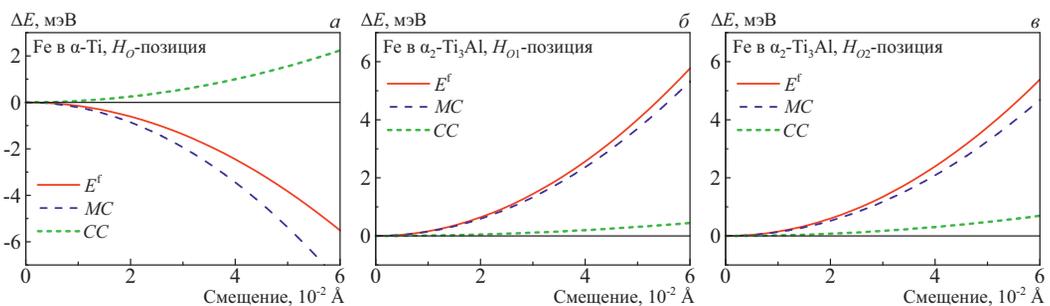


Рис. 11. Зависимость энергии образования дефекта внедрения Fe, а также механического и химического вкладов от смещения вдоль  $[0001]$  из гексаэдрических позиций:  $H_O$  в  $\alpha$ -Ti (а),  $H_{O1}$  (б) и  $H_{O2}$  (в) в  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

Поэтому малые смещения примесного атома вдоль оси  $c$  приводят к повышению механического вклада (рис. 11б), что в итоге делает  $H_{O1}$ -позицию стабильной. Поскольку примесный атом в  $H_{O2}$ -позиции располагается не в центре треугольника  $AlTi_2$ , а смещен от алюминия, причем  $O2$ -позиция находится над центром этого треугольника, то при смещении примеси к  $O2$ -позиции длина связи примесь–Al уменьшается. Последнее также приводит к возрастанию механического вклада в  $E^f$ , которое можно видеть на рис. 11в. Таким образом, именно механический вклад в  $E^f$  стабилизирует эти гексаэдрические позиции в сплаве.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн проведено сравнительное изучение образования дефектов внедрения и замещения примесей переходных (Fe, Co) и простых (Al, Ga) металлов в  $\alpha$ -Ti и сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Рассчитаны энергии образования дефектов и проанализированы структурные и электронные факторы, ответственные за их понижение. Показано, что среди всех возможных позиций внедрения в  $\alpha$ -Ti динамически стабильными являются октаэдрическая позиция и краудион между атомами титана, лежащими в смежных плоскостях (0001). Последняя является энергетически предпочтительной, главным образом, вследствие большого по модулю, отрицательного химического вклада в энергию образования дефекта. Энергия образования дефекта замещения на 0.13–0.67 эВ ниже, чем внедрения в краудион для  $3d$ -металлов середины ряда и на 2.60–3.13 эВ ниже в случае элементов IIIA группы. Для примесей  $d$ -металлов оба вклада,  $MC$  и  $CC$ , в энергию образования дефекта замещения положительны, тогда как для  $s,p$ -металлов химический вклад отрицательный.

В сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al кроме октаэдрических позиций и краудионов, в отличие от  $\alpha$ -Ti, стабильным являются также гексаэдрические, расположенные между октаэдрическими позициями. Динамическая стабильность последних обусловлена преимущественно механическим вкладом в  $E^f$ . В то же время энергетическая предпочтительность  $H_{O1}$ -позиция для примесей определяется химическим вкладом, который частично компенсирует механический. Замещение титана рассмотренными примесями энергетически более выгодно, чем алюминия, при этом разница в  $E^f$  для  $d$ -элементов на порядок больше, чем для  $s,p$ -металлов. Разница в энергиях

образования дефектов внедрения и замещения также, как и в  $\alpha$ -Ti, меньше в случае переходных металлов (0.66–0.80 эВ), чем простых (3.07–3.69 эВ).

В целом примеси металлов предпочитают внедряться в позиции с низкими значениями функции локализации электронов. Искажение атомной структуры, вызванное внедрением примесного атома, сильнее повышает механический вклад в энергию образования дефекта в сплаве, чем в титане. Это коррелирует со значениями модуля Юнга в этих материалах и обусловлено большим ковалентным вкладом в межатомное взаимодействие в сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al по сравнению с  $\alpha$ -Ti. Примеси Fe и Co приводят к уменьшению локализации электронов и к повышению металлического вклада в химическую связь. Напротив, вблизи атомов Al и Ga локализация электронов повышается, что наряду даже с небольшим переносом заряда свидетельствует о повышении как ковалентного, так и ионного вкладов. В целом разница в энергиях образования дефектов внедрения и замещения в случае переходных металлов коррелирует с заселенностью орбиталей Гамильтона: чем меньше  $\Delta E^f$ , тем больше прочность связей примеси в матрице титана или сплава. Конкуренция этих двух факторов ( $\Delta E^f$  и  $-ICOP$ ) лежит в основе понимания природы аномально быстрой диффузии примесей замещения в металлах и сплавах.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00097). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Hennig, D. R. Trinkle, J. Bouchet et al., *Nat. Mater.* **4**, 129 (2005).
2. G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium* (2nd ed.), Springer, Berlin (2007).
3. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003).
4. W. Sha and S. Maliov, *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*, CRC Press, Boca Raton (2009).
5. T. Neumann, *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinetallen und Legierungen*, Springer-Verlag, Berlin (1992).

6. H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, Berlin (2007).
7. H. Nakajima, M. Koiwa, and S. Ono, *Scr. Metall.* **17**, 1431 (1983).
8. H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi et al., *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24**, 655 (1983).
9. H. Nakajima and M. Koiwa, in *Proc. 5th Int. Conf. on Titanium*, vol. 3 (Munich, 1984), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel (1985), p. 1759.
10. M. Köppers, Chr. Herzig, M. Friesel et al., *Acta Mater.* **45**, 4181 (1997).
11. M. Köppers, D. Derdau, M. Friesel et al., *Def. Diffus. Forum* **143**, 43 (1997).
12. R. A. Perez, F. Dymont, Hj. Matzke et al., *J. Nucl. Mater.* **217**, 48 (1994).
13. R. A. Perez, F. Dymont, G. García Bermúdez et al., *J. Nucl. Mater.* **207**, 221 (1993).
14. J. H. R. dos Santos, P. F. P. Fichtner, M. Behar et al., *Appl. Phys. A* **58**, 453 (1994).
15. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
16. M. J. Gillan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 3621 (1987).
17. H. H. Wu and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045504 (2011).
18. P. Zhang, J. Zhao, and B. Wen, *J. Nucl. Mater.* **423**, 164 (2012).
19. A. O'Hara and A. A. Demkov, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 211909 (2014).
20. K. Klyukin, M. G. Shelyapina, and D. Fruchart, *J. Alloys Compd.* **644**, 371 (2015).
21. H. H. Wu, P. Wisesa, and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. B* **94**, 014307 (2016).
22. A. V. Bakulin, T. I. Spiridonova, S. E. Kulkova et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 9108 (2016).
23. M. David and D. Connétable, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 455703 (2017).
24. D. Connétable and M. David, *J. Alloys Compd.* **772**, 280 (2019).
25. А. В. Бакулин, А. М. Латышев, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **152**, 164 (2017).
26. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **157**, 688 (2020).
27. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, and S. S. Kulkov, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **55**, 20 (2018).
28. D. Connétable, A. Prillieux, C. Thenot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 175702 (2020).
29. E. Epifano and G. Hug, *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109475 (2020).
30. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, and S. E. Kulkova, *Intermetallics* **137**, 107281 (2021).
31. С. С. Кульков, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **146**, 594 (2014).
32. D. Connétable, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 32307 (2019).
33. A. V. Bakulin, A. S. Kulkov, and S. E. Kulkova, *Int. J. Hydrogen Energy* **48**, 232 (2023).
34. L. Scotti and A. Mottura, *J. Chem. Phys.* **142**, 204308 (2015).
35. W. W. Xu, S. L. Shang, B. C. Zhou et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16870 (2016).
36. L. J. Zhang, Z. Y. Chen, Q. M. Hu et al., *J. Alloys Compd.* **740**, 156 (2018).
37. Н. Д. Горев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **165**, 807 (2024).
38. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
39. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
40. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
41. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
42. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
43. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
44. R. M. Wood, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 783 (1962).
45. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio (1991).
46. A. Y. Lozovoi, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **74**, 155416 (2006).
47. R. Dronskowski and P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
48. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff et al., *J. Comput. Chem.* **34**, 2557 (2013).

49. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff et al., *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
50. T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
51. N. G. Limas and T. A. Manz, *RSC Adv.* **6**, 45727 (2016).
52. B. Silvi and A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
53. Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino et al., *Philos. Mag.* **88**, 2991 (2008).
54. Y. Mishin and Chr. Herzig, *Acta Mater.* **48**, 589 (2000).
55. A. Savin, R. Nesper, S. Wengert et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808 (1997).
56. K. Tanaka, K. Okamoto, H. Inui et al., *Phil. Mag. A* **73**, 1475 (1996).
57. J. W. Flowers Jr., K. C. O'Brien, and P. C. McEleney, *J. Less-Common Met.* **7**, 393 (1964).
58. S. S. Kulkov, A. V. Bakulin, S. E. Kulkova, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 1909 (2018).
59. А. В. Бакулин, Л. С. Чумакова, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **163**, 796 (2023).
60. J. Breuer, T. Wilger, M. Friesel et al., *Intermetallics* **7**, 381 (1998).