

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗ $Ti_5Si_3$ И $TiSi$

© 2023 г. Л. С. Чумакова<sup>1</sup>, А. В. Бакулин<sup>1\*</sup>, С. Е. Кулькова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

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

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом проекционных присоединенных волн рассчитаны полные энергии ряда интерметаллических фаз Ti–Si. Показано, что значения энтальпии образования  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$  практически равны. Обсуждаются особенности плотности электронных состояний рассмотренных силицидов титана и ее эволюция при увеличении содержания кремния. Рассчитаны энергии образования легированных силицидов титана  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$  в зависимости от положения примеси на разных подрешетках. Установлено, что элементы  $3d$ -периода предпочтительно замещают титан в  $Ti_5Si_3$ , тогда как в  $TiSi$  элементы второй половины  $3d$ -периода замещают кремний. Изучено влияние примесей на относительную стабильность соединений. Показано, что практически все рассмотренные элементы повышают стабильность фазы  $Ti_5Si_3$  относительно  $TiSi$  за исключением Cu, Zn, Al и Ga. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** силициды титана, фазовая стабильность, электронная структура, теория функционала плотности.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23070051, **EDN:** YVMCSE

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению фундаментальных свойств силицидов титана обусловлен их практическими приложениями. Известно, что при производстве компьютеров на кремниевой основе в качестве омических контактов широко используются силициды переходных металлов вследствие их низкого электрического сопротивления и термической совместимости с кремнием [1, 2]. Другой областью применения является использование силицидов в качестве конструкционных материалов при высоких температурах, поскольку так называемые суперсплавы, на создание которых были направлены большие усилия ученых в последние десятилетия, быстро теряют сопротивление ползучести и стойкость к окислению при температурах выше  $1100^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство ограничивает область применения этих сплавов. И хотя исследования в этом направлении продолжаются с использованием различных технологий, в том числе легирования и модификации поверхности сплавов, результаты пока остаются скромными.

Силициды переходных металлов также оказались весьма перспективными с точки зрения возможностей их легирования. Как и в случае сплавов, легирующие добавки даже в очень малых количествах, а также способы обработки силицидов

могут существенно влиять на их свойства [3–5]. В работе [6] было показано, что добавление в интерметаллический сплав  $\gamma\text{-TiAl}$  кремния приводит к формированию пленок силицида титана состава  $Ti_5Si_3$ . Последнее наряду с образованием обогащенных алюминием слоев способствует значительному повышению коррозионной стойкости  $\gamma\text{-TiAl}$ . Однако противоположный вывод о влиянии кремния был сделан в работе [7]. Поскольку силицид титана является хрупким, авторы [7] считают, что он способствует растрескиванию и отслаиванию оксидной пленки. В работе [8] было показано, что путем холодного напыления пленки состава  $Al\text{--}40\text{Si}$  (мас. %) на поверхность сплава  $\gamma\text{-TiAl}$  можно создать покрытие  $Ti(Al, Si)_3$ , которое значительно повышает его стойкость к окислению. Авторы [8] считают, что в процессе окисления образуется диффузионный барьер, состоящий из  $Ti_5Si_3$ -фазы, который может тормозить интердиффузию между покрытием и подложкой, а также способствовать формированию оксидной шкалы, преимущественно состоящей из  $Al_2O_3$ . Данный оксид способствует повышению стойкости соединения к окислению.

Известно, что экспериментальная фазовая диаграмма Ti–Si показывает существование силицидов титана различной симметрии:  $TiSi$  со

структурой  $B27$ ,  $Ti_3Si$  –  $tP32$ ,  $Ti_5Si_3$  –  $D8_8$ ,  $Ti_5Si_4$  –  $tP36$ ,  $TiSi_2$  и др. [9, 10]. Энтальпия образования различных фаз силицида титана рассчитывалась в нескольких работах с использованием первопринципных методов [11–15]. В частности, в работе [11] было показано, что энтальпия образования фазы  $Ti_5Si_3$  отличается незначительно (на 0.3 кДж/моль) от соответствующей для фазы  $TiSi$ . Противоположная тенденция была получена в работе [12] с использованием полнопотенциального линейного метода МТ-орбиталей, однако разница в энергиях между фазами также небольшая. Кроме того, в работе [11] была рассмотрена фаза  $Ti_5Si_4$ , для описания которой были использованы три кристаллических структуры:  $hP18$ ,  $tP36$  и  $oP36$ . Энтальпия образования  $Ti_5Si_4$  в структуре  $tP36$  найдена максимальной по модулю, однако разница между  $tP36$  и  $oP36$  составляет лишь  $\sim 0.33$  кДж/моль.

Для описания  $TiSi_2$  также было предложено несколько кристаллических структур:  $C40$ ,  $C49$  и  $C54$ . Последняя структура экспериментально считается основным состоянием для данного соединения. В работе [13] методами в рамках теории функционала плотности структура  $C49$  была найдена более стабильной при  $T=0$ , чем  $C54$ . Авторы работы [13], включив в рассмотрение вклад свободной энергии колебаний решетки, предсказали структурный переход от  $C49$  к  $C54$  при  $T \sim 1100$  К, который реально наблюдается экспериментально при таких высоких температурах. Движущей силой структурного перехода считается колебательная энтропия. Было также установлено, что точечные дефекты и дефекты упаковки оказывают незначительное влияние на структурную устойчивость. Разница в энтальпии образования  $TiSi_2$  в этих двух фазах составляет 1.43 кДж/моль [11]. В работе [14] с использованием программного кода CASTEP также было показано, что структура  $C49$  для  $TiSi_2$  на 2.32 кДж/моль ниже по энергии, чем  $C54$ . Однако эта разница существенно меньше при использовании кода DMol (1.96 и 1.35 кДж/моль в случае обобщенного градиентного приближения и приближения локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала соответственно). В работе [15] были получены практически одинаковые значения полной энергии соединения  $TiSi_2$ , при этом разница составляла 0.9 мэВ, что находится на уровне точности расчета. Отметим, что в этом случае использовался программный код CASTEP и значения энтальпии структур для  $C54$  и  $C49$  были равны  $-53.55$  и  $-53.52$  кДж/моль соответственно. Очевидно, что для описания фазовой диаграммы необходимы расчеты с высокой точностью по энергии и по силам, действующим на атомы при релаксации.

Несколько слов следует сказать об имеющихся экспериментальных данных [16–22]. Например, для фазы  $TiSi_2$  имеются значения энтальпии в интервале от  $-45.0$  [16] до  $-60.2$  кДж/моль [17], для  $TiSi$  – от  $-65.0$  [16] до  $-82.0$  кДж/моль [18], а для  $Ti_5Si_3$  – от  $-72.4$  [19] до  $-78.1$  кДж/моль [21]. Даже в рамках одного и того же экспериментального метода разница в энтальпии образования может достигать  $\sim 4$  кДж/моль [21].

Силициды металлов стехиометрического состава  $Me_5Si_3$  обладают многими преимуществами по сравнению с силицидами других составов, поскольку имеются большие возможности для легирования этих структур. Следует подчеркнуть значительные возможности междоузельного легирования данных силицидов, поскольку их гексагональная структура может вместить до 11 ат.% таких атомов, как В, С, О и др. В работе [23] было показано, что добавки В, С, N или О увеличивают стабильность структуры  $D8_8$  в случае  $Ti_5Si_3$ . Именно поэтому это соединение находится в фокусе как экспериментальных, так и теоретических работ.

Цель настоящей работы – изучение из первых принципов влияния примесей переходных металлов на стабильность двух фаз  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$ .

## ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Расчеты атомной и электронной структуры силицидов титана проводились методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе [24, 25] с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала в форме PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [26]. В случае кремния учитывались четыре валентных электрона ( $3s^2 3p^2$ ), а в случае титана – десять валентных электронов ( $3d^6 3s^2 4s^1$ ). Энергия обрезания плоских волн была равна 550 эВ. Оптимизация электронной структуры проводилась с точностью  $10^{-6}$  эВ. Релаксация атомной структуры проводилась методом сопряженных градиентов с использованием полной оптимизационной схемы, допускающей изменение положения атомов, формы и размера ячейки. Сходимость считалась достигнутой, когда силы, действующие на атомы, не превосходят  $10^{-4}$  эВ/Å. Для расчета структур  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$  ( $C40$ ) использовалась  $\Gamma$ -центрированная сетка  $k$ -точек  $7 \times 7 \times 9$  и  $10 \times 10 \times 7$ , соответственно, тогда как для расчета структур  $TiSi_2$  ( $C49$ ,  $C54$ ) – сетка  $k$ -точек  $13 \times 3 \times 13$ , генерируемая по схеме Манхорста–Пака. Последняя схема применялась также для расчета структур  $TiSi$  и  $Ti_3Si$  – сетки  $k$ -точек  $13 \times 9 \times 7$  и  $5 \times 5 \times 9$  соответственно. Рассчитанные параметры рассмотренных структур отличались от экспериментальных не более чем на 2%.

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные значения энтальпии образования Ti–Si-фаз (в кДж/моль)

Соединение	Метод					Эксперимент
	настоящий расчет	VASP [11]	FLMTO [12]	CASTEP [14]	CASTEP [15]	
Ti <sub>3</sub> Si (tP32)	–46.86	–47.11	–48.81	–	–	–
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (D8 <sub>8</sub> )	–73.24	–72.53	–69.72	–	–	–72.5 [16], –73.8 [20], –78.1 [21]
TiSi (B27)	–73.22	–72.23	–71.61	–	–	–71.5 [21], –72.6 [20], –78.6 [17]
TiSi <sub>2</sub> (C40)	–51.82	–48.38	–	–53.47	–	–
TiSi <sub>2</sub> (C49)	–53.97	–51.30	–51.63	–54.57	–53.52	–
TiSi <sub>2</sub> (C54)	–53.15	–49.87	–62.75	–56.97	–53.55	–53.5 [21], –57.0 [22]

Энтальпия образования  $\Delta H$  нелегированных соединений состава Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Delta H(\text{Ti}_x\text{Si}_y) = \frac{E(\text{Ti}_x\text{Si}_y) - xE(\text{Ti}) - yE(\text{Si})}{x + y},$$

где  $E(\text{Ti}_x\text{Si}_y)$  – полная энергия соединения, а  $E(\text{Ti})$  и  $E(\text{Si})$  – полные энергии компонентов: Ti в гексагональной плотноупакованной структуре и Si в структуре алмаза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Энтальпия образования Ti–Si-фаз

Рассчитанные значения энтальпии образования силицидов титана представлены в табл. 1. Здесь же для сопоставления приведены результаты других теоретических расчетов и экспериментальные данные. Отметим, что последние были получены разными методами, среди которых калориметрия прямой реакции [16, 20], кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия [21], калориметрия растворения [22]. Полученные результаты несколько отличаются от представленных в работе [11], в которой также использовался метод проекционных присоединенных волн, но удвоенная по направлению [0001] решетка. Настоящие значения несколько больше по модулю, чем полученные в [11], за исключением Ti<sub>3</sub>Si-фазы, но меньше, чем значения, рассчитанные для TiSi<sub>2</sub> в работе [14]. В целом полученные результаты находятся в пределах наблюдаемого разброса в экспериментальных данных. Как видно из рис. 1, соединения Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TiSi имеют близкие значения  $\Delta H$ , что согласуется как с теоретическими [11], так и с экспериментальными [20] данными.

Плотности электронных состояний (ПЭС) рассчитанные для соединений Ti–Si приведены на рис. 2. Здесь же для сопоставления представлены полные ПЭС титана и кремния. Видно, что практически для всех соединений уровень Ферми лежит в долине, разделяющей две группы пиков. Такое разделение обусловлено расщеплением *d*-орбиталей титана по симметрии на *e<sub>g</sub>*- и *t<sub>2g</sub>*-состояния. Поскольку на уровне Ферми имеются электронные состояния, то все силициды титана являются проводниками. Видно, что в силицидах титана появляются пики, расположенные ниже дна валентной зоны титана, обусловленные пре-

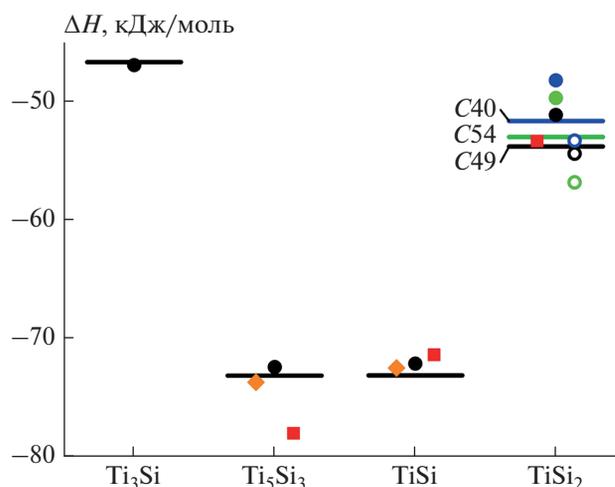
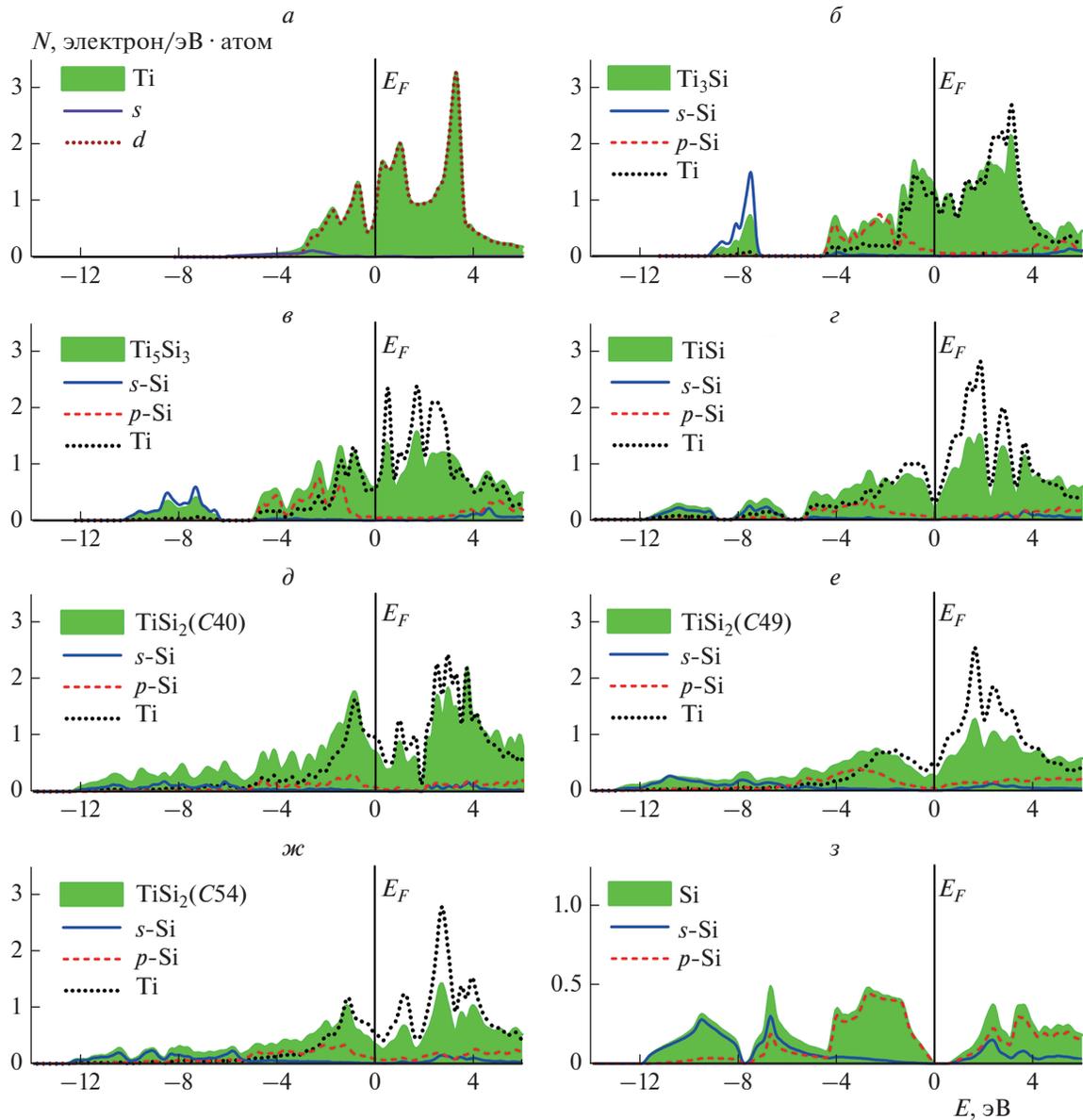


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования соединений Ti–Si от концентрации кремния: линии – настоящие расчеты, закрашенные кружки – расчеты из [11], полые кружки – расчеты из [14], ромбы – экспериментальные точки из [20], квадраты – эксперимент из [21].

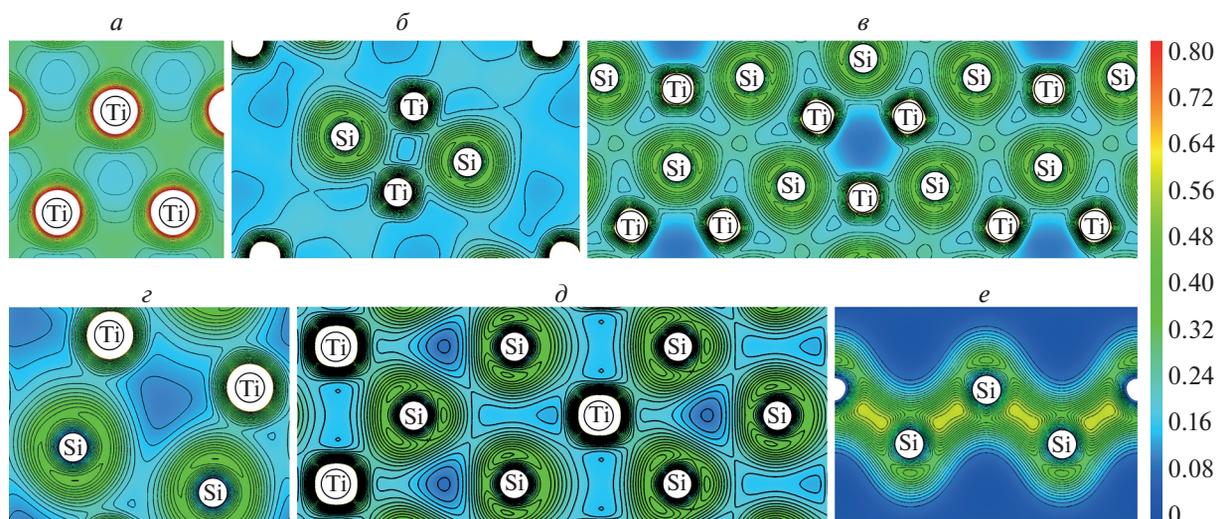


**Рис. 2.** Полные и парциальные плотности электронных состояний ряда фаз  $\text{Ti-Si}$  в сопоставлении с соответствующими параметрами для титана и кремния.

имущественно  $s$ -состояниями кремния. В соединении  $\text{Ti}_3\text{Si}$  эти  $s$ -состояния находятся в интервале энергий  $-9.4 \div -7.3$  эВ (рис. 2б). В нижнюю группу пиков ПЭС в области  $-4.5 \div -1.5$  эВ дают вклад преимущественно  $p$ -состояния кремния. Проявлением химической связи в данном соединении является гибридизация  $3p$ -состояний Si с  $3d$ -состояниями Ti. Такие гибридизированные состояния характерны для сильной ковалентной связи между Ti и Si.

В случае соединения  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  уровень Ферми находится в минимуме плотности состояний; при этом состояния на уровне Ферми,  $N(E_F)$ , являют-

ся в основном состояниями титана (рис. 2в). С увеличением концентрации кремния в соединении число его состояний в структуре занятой части валентной зоны возрастает. Кривые ПЭС для  $\text{TiSi}$  демонстрируют более глубокую псевдощель на уровне Ферми (рис. 2г); при этом нижний пик смещается еще сильнее в сторону отрицательных энергий. Для занятой части валентной зоны и структур C40, C49 и C54, которыми описывают  $\text{TiSi}_2$ , обнаруживается подобное поведение, которое проявляется в плавном монотонном росте электронных состояний и затем их быстром уменьшении (рис. 2д–ж). Уровень Ферми в случае структур C40 и C54 попадает на склон пика,



**Рис. 3.** Распределение полной плотности заряда в силицидах титана в плоскости, проходящей через наиболее представительные межатомные связи: *a* – Ti(0001), *б* – Ti<sub>3</sub>Si(001), *в* – Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(0001), *г* – TiSi(100), *д* – TiSi<sub>2</sub>(001) C49, *е* – Si(110). Изолинии даны в интервале от 0 до 0.8 е/Å<sup>3</sup> с шагом 0.025 е/Å<sup>3</sup>.

обусловленными состояниями титана, с максимумом при энергии  $\sim -1.0$  эВ. Для структуры C49 характерен небольшой пик вблизи энергии Ферми, который разделяет две долины; при этом уровень Ферми находится во второй долине (рис. 2д). Отметим, что электронный энергетический спектр и поверхность Ферми Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> детально обсуждаются в нашей работе [27]. Было также показано, что рассчитанные упругие характеристики находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Типичное распределение полной плотности заряда в изученных силицидах титана приведено на рис. 3. Слабая локализация электронной плотности в области между атомами титана в чистом металле (рис. 3а) указывает на металлический характер межатомных связей с незначительной долей ковалентности. Средняя заселенность  $\theta(\text{Ti-Ti})$  перекрытия орбиталей Ti, рассчитанная методом DDEC6 [28, 29], в этом случае составляет лишь 0.24e. Появление кремния приводит к ослаблению взаимодействия Ti-Ti, а связи Ti-Si носят выраженный ковалентный характер (рис. 3б). Заселенность перекрытия орбиталей Ti и Si достигает 0.40e. Взаимодействие Si-Si практически отсутствует:  $\theta(\text{Si-Si})$  не превышает 0.01e. Необходимо подчеркнуть, что на рис. 3 приведены плоскости, которые позволяют лучше продемонстрировать взаимодействие Ti-Si, тогда как характерные связи Ti-Ti и Si-Si могут лежать в других плоскостях. Здесь и далее, когда речь идет о заселенности перекрытия орбиталей, приводятся средние численные значения в расчете на одну межатомную связь. Поскольку разница в электроотрицательностях Si и Ti составляет 0.36 эВ<sup>-1/2</sup>,

имеется также незначительный ионный вклад в взаимодействие Ti-Si с атомом Si в качестве аниона. Оценки переноса заряда методом DDEC6 [28, 29] показали, что атомы титана в соединении Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> отдают заряд, равный 0.39e. В Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (рис. 3в) ковалентный вклад во взаимодействие Ti-Si практически не изменяется по сравнению с Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (среднее значение  $\theta$  составляет 0.41e), тогда как ионный возрастает: атомы титана теряют заряд, равный 0.67e. При этом максимальная заселенность перекрытия Ti-Ti-орбиталей практически не изменяется, а  $\theta(\text{Si-Si})$  увеличивается до 0.24e.

В силициде титана эквимолярного состава локализация электронов на связях Ti-Si еще сильнее возрастает, что можно видеть по увеличению плотности заряда в области между атомами титана и кремния (рис. 3г). При этом заселенность перекрытия орбиталей Ti и Si составляет 0.41e, но усиливается взаимодействие Si-Si ( $\theta = 0.65$  e), а гибридизация орбиталей титана существенно уменьшается – до 0.07e. Перенос заряда в этом случае достигает максимального значения, равного 0.87 эВ. Последующее увеличение содержания кремния ведет к дальнейшему увеличению локализации электронов на связях Ti-Si в TiSi<sub>2</sub> (рис. 3д); при этом заселенность перекрытия орбиталей Ti-Si и Ti-Ti уменьшается до 0.24e и 0.04e соответственно, а  $\theta(\text{Si-Si})$  остается такой же, как и в TiSi. Атомы кремния получают заряд, равный лишь 0.46e. Наконец, в чистом кремнии межатомные связи носят ярко выраженный ковалентный характер, что можно видеть по высокой плотности и локализации электронов на связях (рис. 3е). Заселенность перекрытия орбиталей кремния в этом случае составляет 0.58 e.

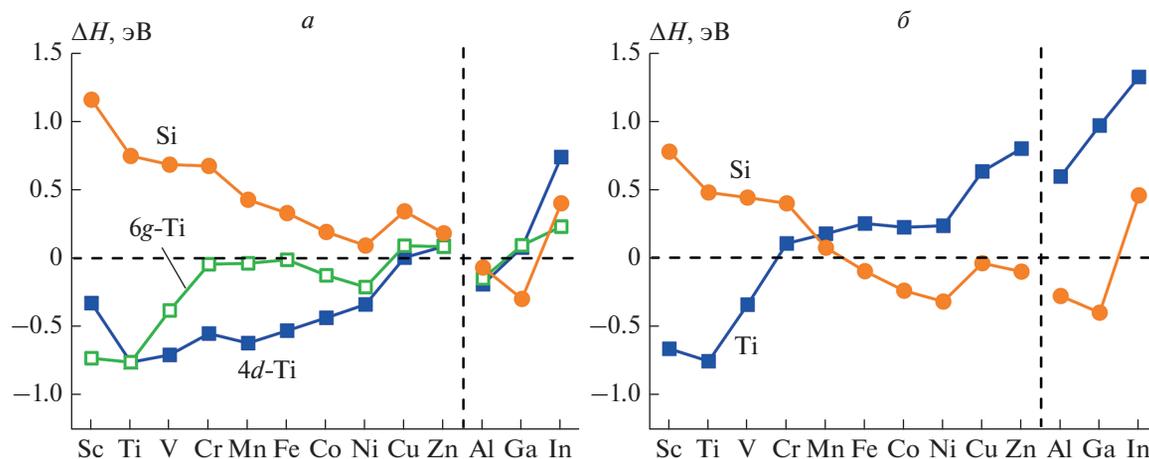


Рис. 4. Теплота образования легированных силицидов титана  $Ti_5Si_3$  (а) и  $TiSi$  (б).

### Предпочтительность нахождения примесей на подрешетках $Ti_5Si_3$ и $TiSi$

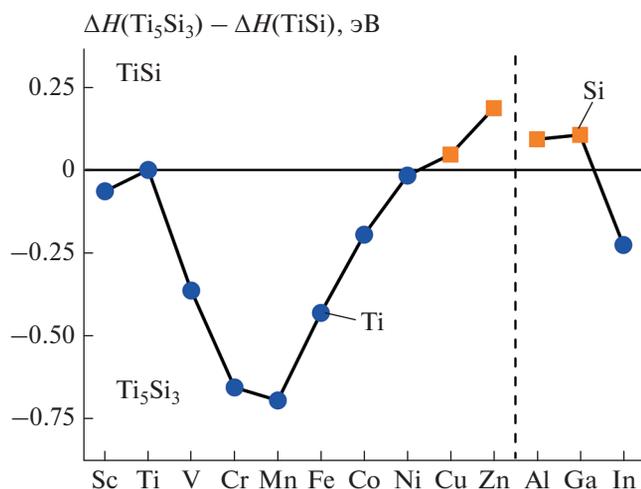
Рассмотрим энергетическую предпочтительность примесей занимать различные подрешетки в силицидах титана с наименьшей энтальпией образования. Отметим, что в соединении  $Ti_5Si_3$  имеется две Ti-подрешетки (4d- и 6g-симметрии, согласно классификации Вайкоффа) и одна кремниевая 6g-подрешетка, тогда как в  $TiSi$  оба элемента занимают свои 4c-подрешетки. Известно, что в теоретических работах используется несколько подходов. В частности, можно рассчитать энергию образования дефекта замещения на обеих подрешетках, как это было сделано, например, в работе [30]. Тогда меньшая энергия образования для одной из подрешеток силицида будет соответствовать большей предпочтительности нахождения примеси на данной подрешетке. Другой подход заключается в расчете теплоты образования легированного силицида:

$$\Delta H(Ti_xSi_yMe_z) = \frac{E(Ti_xSi_yMe_z) - xE(Ti) - yE(Si) - zE(Me)}{x + y + z},$$

где  $E(Ti_xSi_yMe_z)$  – полная энергия легированного силицида;  $E(Me)$ ,  $E(Ti)$  и  $E(Si)$  – энергии примеси, титана и кремния, рассчитанные для основного состояния. В этом случае меньшее значение соответствует энергетически более стабильной структуре, а значит, и более предпочтительной позиции примеси. В целом полученные тенденции с использованием обоих подходов согласуются [30]. В данной работе был использован второй подход. Из рис. 4а видно, что переходные металлы 3d-ряда, за исключением Sc, предпочитают находиться на позициях Ti с 4d-симметрией в  $Ti_5Si_3$ . При этом предпочтительность нахождения при-

меси на подрешетке Ti с 6g-симметрией выше, чем замещение атомов кремния. Небольшая разница в  $\Delta H$  указывает, что примеси конца d-периода могут находиться как на 4d-, так на 6g-подрешетке Ti. В случае изоэлектронных примесей IIIA группы не установлено определенной закономерности. Так, Al предпочитает замещать 4d-Ti, In – 6g-Ti, а Ga – Si. В случае  $TiSi$  (рис. 4б) ситуация более простая: элементы начала 3d-периода (Sc, V, Cr) предпочитают замещать титан, а примеси конца периода – кремний. Аналогично элементы IIIA группы замещают кремний. Следует отметить, что элементы 4d- и 5d-периодов обнаруживают практически подобное поведение, как и 3d-металлы. То же стоит отметить и для элементов IVA группы, изоэлектронных Si. Необходимо отметить, что положительные значения  $\Delta H$  означают термодинамическую нестабильность легированного соединения. В этой связи можно сделать вывод, что замещение кремния в  $Ti_5Si_3$  3d-металлами дестабилизирует данную фазу. Аналогично 3d-элементы начала периода на Si-подрешетке и конца периода на Ti-подрешетке приводят к нестабильности  $TiSi$ .

Таким образом, если примеси переходных металлов, за исключением Sc, замещают титан в обоих соединениях, то стабильным является  $Ti_5Si_3$ , тогда как обратная тенденция наблюдается в случае примеси на подрешетке кремния. Если провести сопоставление теплоты образования легированных силицидов для самых стабильных конфигураций примесей в двух соединениях (рис. 5), то наиболее энергетически выгодным будет образование  $Ti_5Si_3$  с примесями на Ti-подрешетке. Теплота образования  $Ti_5Si_3$  с никелем и медью на 4d-подрешетке Ti практически равна теплоте образования  $TiSi$  с этими металлами на Si-подрешетке. В то же время в случае цинка, а также алюминия и гал-



**Рис. 5.** Разность теплоты образования легированных силицидов титана  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$  для энергетически предпочтительных положений примесного атома: кружки — Ti, квадраты — Si.

лия, элементов IIIA группы, более предпочтительно формирование  $TiSi$  с примесью на Si-подрешетке. В целом полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными, которые свидетельствуют об образовании  $Ti_5Si_3$ -фазы на поверхности сплава  $TiAl$ , легированного кремнием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала проведен расчет электронной структуры и энтальпии образования силицидов титана с разным содержанием кремния. Показано, что энтальпии образования силицидов титана состава  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$  практически равны. Изучена эволюция плотностей электронных состояний в ряду силицидов титана в зависимости от содержания кремния. Хотя плотности электронных состояний  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$  качественно подобны и представляют собой структуру, разделенную долиной с минимальной плотностью состояний, в которую попадает уровень Ферми, однако валентная зона в случае  $Ti_5Si_3$  имеет более выраженные пики под уровнем Ферми. Валентная подзона, центрированная при энергии  $-8$  эВ, расщепляется на два пика, один из которых смещается в сторону отрицательных энергий, а второй, напротив, — ко дну основной валентной зоны. Плотности электронных состояний обнаруживают сильную гибридизацию  $3d$ -орбиталей титана с  $s,p$ -орбиталями кремния в обоих соединениях, что подтверждает-

ся анализом таких характеристик, как распределение зарядовой плотности и перекрывание орбиталей. Изучена предпочтительность нахождения примесей на подрешетках титана и кремния в  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi$ . Показано, что в целом элементы  $3d$ -периода предпочитают находиться на подрешетке Ti с  $4d$ -симметрией, тогда как, примеси конца  $3d$ -периода и элементы IIIA группы предпочитают занимать подрешетку кремния. Сопоставление теплот образования предпочтительных конфигураций легированных силицидов показывает, что только в случае меди, цинка и элементов IIIA группы более предпочтительно формирование  $TiSi$ , чем  $Ti_5Si_3$ . В целом полученные результаты согласуются с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-23-00078.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gambino J.P., Colgan E.G.* // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 52. № 2. P. 99.
2. *Chen L.J.* Silicide technology for integrated circuits. L.: IET, 2009.
3. *Takasugi T.* // Mater. Res. Soc. Sympos. Proc. 1991. V. 213. P. 403.
4. *Grabke H.J., Meier G.H.* // Oxid. Met. 1995. V. 44. P. 147.
5. *Meyer M.K., Akinc M.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 938.
6. *Li X.Y., Taniguchi S., Matsunaga Y. et al.* // Intermetallics. 2003. V. 11. № 2. P. 143.
7. *Jiang H.R., Wang Z.L., Ma W.S. et al.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. V. 18. № 3. P. 512.
8. *Huang J., Zhao F., Cui X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 582. P. 152444.
9. *Massalski T.B.* Binary alloy phase diagrams. Materials Park. V. 2. Ohio: ASM, 1986. P. 2054.
10. *Villars P., Calvert L.D.* Pearsons handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Metals Park, Ohio: ASM, 1985.
11. *Colinet C., Tedenac J.C.* // Intermetallics. 2010. V. 18. № 8. P. 1444.
12. *Ekman M., Ozoliņš V.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 57. № 8. P. 4419.
13. *Colinet C., Wolf W., Podloucky R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 4. P. 041910.
14. *Shao G.* // Acta Mater. 2005. V. 53. № 13. P. 3729.
15. *Wang T., Chen J.A., Ling X. et al.* // Modern Phys. Lett. B. 2006. V. 20. № 7. P. 343.
16. *Robins D.A., Jenkins I.* // Acta Met. 1955. V. 3. № 6. P. 598.
17. *Savin V.D.* // Russ. J. Phys. Chem. 1973. V. 47. P. 1423.
18. *Golutvin Yu.M.* // Russ. J. Phys. Chem. 1959. V. 33. P. 164.

19. Маслов В.М., Неганов А.С., Боровинская И.П. и др. // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 6. С. 73.
20. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Alloys Compd. 1998. V. 267. № 1. P. 128.
21. Kematick R.J., Myers C.E. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 1. P. 287.
22. Topor L., Kleppa O.J. // J. Met. Trans. A. 1985. V. 17. P. 1217.
23. Williams J.J., Ye Y.Y., Kramer M.J. et al. // Intermetallics. 2000. V. 8. № 8. P. 937.
24. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
25. Kresse G., Joubert D. // Ibid. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
27. Чумакова Л.С., Бакулин А.В., Кулькова С.Е. // ЖЭТФ. 2022. Т. 161. Вып. 6. С. 874.
28. Manz T.A., Limas N.G. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 47771.
29. Limas N.G., Manz T.A. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 45727.
30. Бакулин А.В., Кулькова С.Е. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. Вып. 6 (12). С. 1136.