

Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面吸附的第一性原理研究*

吴小霞 王乾恩 王福合[†] 周云松

(首都师范大学物理系, 北京 100048)

(2009 年 9 月 30 日收到; 2010 年 2 月 1 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 在广义梯度近似下研究了 Cl 在 γ -TiAl(111) 表面的吸附. 计算结果表明: γ -TiAl(111) 表面的面心立方位置(fcc)和六角密排位置(hcp)为 Cl 吸附的稳定位置, 当覆盖度 θ 小于一个单层(ML)时, Cl 原子倾向于吸附在 γ -TiAl(111) 表面近邻为多 Ti 的位置. 电子结构分析发现, Cl 原子同表面金属原子形成较强的离子键, 并且成键具有一定的方向性. 当 Cl 原子和 O 原子共同在 γ -TiAl(111) 表面吸附时, 二者都趋于优先占据表面 fcc 和 hcp 位置, 从而形成吸附竞争; 另外, Cl 原子的吸附将升高平均每个 O 原子的吸附能, 从而减弱 O 原子与表面金属原子的结合, 这可能是实验中氯化处理能使 γ -TiAl 抗氧化能力提高的原因之一.

关键词: γ -TiAl(111) 表面, 覆盖度, 吸附能

PACC: 6810J, 7115M, 8160B

1. 引 言

TiAl 合金具有较高的熔点、良好的高温强度、抗蠕变和抗氧化能力, 使用温度可达 750—900 °C, 是最有潜力的航空、航天用结构材料之一^[1-3]. 然而其高温抗氧化能力不足一直是影响 TiAl 进入实际应用的主要原因. 在 γ -TiAl 合金中, Al_2O_3 和 TiO_2 的生成自由能十分接近, 故而不能形成连续致密的 Al_2O_3 保护膜, 而是生成 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物^[4-6].

为了改善 γ -TiAl 合金的高温抗氧化能力, 人们展开了广泛的实验研究, 提出了多种途径, 如预氧化处理、表面合金化和表面涂层处理等. 其中表面合金化是提高 γ -TiAl 抗氧化能力的重要手段之一, 研究较多的合金化元素是 Nb 和 Si^[7-12]. 近年来, “氯效应”引起了人们的普遍关注. 有研究表明^[13-16], 利用离子注入或渗 Cl 等方法将 Cl 引入到 γ -TiAl 中, 可以促进 Al_2O_3 保护膜的生成, 显著提高合金的高温抗氧化性能. 以实验结果为基础, 研究者推测并提出了三种 Cl 掺杂影响 γ -TiAl 高温氧化的可能机理: (1) Cl 占据 TiO_2 中的 O 空位, 降低了 O 的扩散, 从而降低 TiO_2 的生长速率, 升高了

Al_2O_3 的生长速率^[13]; (2) Cl 进入 γ -TiAl 以后, 形成易挥发的 TiCl_4 , TiCl_4 挥发以后, 在氧化层和基底的界面处形成富 Al 区, 从而加速了 Al_2O_3 的生长^[14]; (3) Cl 进入 γ -TiAl 以后, 在金属基底中优先形成 AlCl_3 , AlCl_3 沿空洞或微裂纹扩散到氧化层中被氧化从而生成致密的 Al_2O_3 保护膜^[15,16]. 但是由于实验条件的复杂性以及实验手段的限制, 这些机理一直存在争议, 甚至相互矛盾, 并且关于这些机理的理论研究也未见报道.

为了更好地理解 Cl 对 γ -TiAl 高温抗氧化行为的影响, 本文采用第一性原理计算方法, 研究 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面吸附的情况. 我们计算 Cl 原子在不同吸附位置和覆盖度下的吸附能, 分析了 Cl 与表面金属原子的成键特征, 同时还研究 Cl 和 O 同时吸附在 γ -TiAl(111) 表面的情况, 探讨二者的吸附竞争机理.

2. 理论方法和模型

利用基于密度泛函理论(DFT)^[17,18]的维也纳从头算模拟程序包(VASP)^[19-21]对吸附体系进行计算, 对芯电子采用投影缀加平面波(PAW)赝势^[22,23]进行处理, 电子交换关联能采用广义梯度近

* 国家自然科学基金(批准号:50871071)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wfh-phy@sohu.com

似(GGA)中的 PW91 方法^[24]. 为保证计算结果的收敛,选取 280 eV 作为平面波截断能. 我们对晶体 γ -TiAl 的晶格结构进行了优化计算,所得晶格常数 a 和 c 分别为 0.3974 和 0.4085 nm,与实验值(0.399 和 0.407 nm)^[25] 及其他计算结果(0.3995 和 0.4075 nm)^[26] 符合得很好.

γ -TiAl(111) 表面采用由 7 层金属原子和相当于 7 层原子厚度的真空层所组成的超原胞结构,在表面上选取 (2×2) 的表面结构单元. 考虑到 Cl 原子吸附于金属层的一侧,在垂直于表面方向加有极化修正^[27,28]. 选取了由 Monkhorst-Pack 方案自动产生的 $9 \times 9 \times 1$ 的 K 点网格. 在弛豫计算中,底部 3 层金属原子固定不动,以模拟体结构对表面的影响,上部 4 层金属原子以及吸附的 Cl 原子允许自由弛豫,直到作用在每个原子上的力均小于 0.1 eV/nm 时,认为体系已经稳定. 定义覆盖度 θ 为吸附的原子数与基体中单层的金属原子数之比. 从几何角度来看,Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面有九种不同的吸附位置,如图 1 所示. 其中 fcc-Al 和 hcp-Al 位置分别代表 Cl 原子吸附在表面的 fcc 和 hcp 位置,且吸附 Cl 原子正下方的原子均为 Al 原子, top-Ti 代表 Cl 原子位于表面 Ti 原子的正上方, bri-Ti 代表 Cl 原子吸附在表面近邻的两个 Ti 原子之间的桥位置,其他位置以此类推.

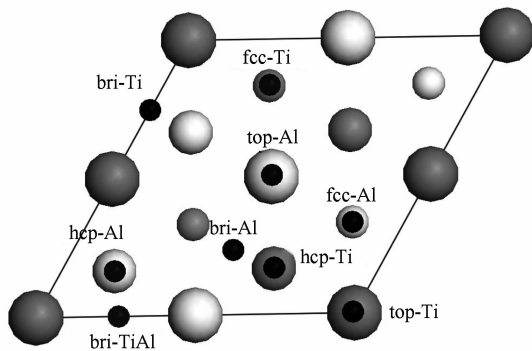


图 1 氯原子在 γ -TiAl(111) 表面的九种不同吸附位置顶视图. 图中大、中、小的灰色小球和白色小球分别代表表面第一、二、三层的 Ti 原子和 Al 原子,黑色小球代表 Cl 原子的可能吸附位置.

我们通过比较吸附能来确定 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面的占位情况,定义平均每个 Cl 原子的吸附能:

$$E_{\text{ads}} = \frac{1}{N} (E_{\text{Cl/TiAl}}^b - E_{\text{TiAl}}^b - \frac{N}{2} \cdot E_{\text{Cl}_2}^b), \quad (1)$$

其中, N 为吸附 Cl 原子的个数, $E_{\text{Cl/TiAl}}^b$ 和 E_{TiAl}^b 分别为吸附体系和干净表面经过弛豫后相对于自由原

子的结合能, $E_{\text{Cl}_2}^b$ 为单个 Cl 分子相对于自由 Cl 原子的结合能. 根据此定义,吸附能越低,表面吸附越稳定.

3. 计算结果与讨论

3.1. Cl 在 γ -TiAl(111) 表面的吸附位置和吸附能

我们首先计算了单个 Cl 分子和单个 O 分子的总能量,考虑自旋极化,计算结果为 $E_{\text{Cl}_2} = -3.54$ eV, $E_{\text{O}_2} = -9.78$ eV. 然后分别计算了在不同覆盖度下,各种不同吸附位置平均每个 Cl 原子的吸附能. 结果表明,单个 Cl 原子在 (2×2) 的 γ -TiAl(111) 表面吸附时比较稳定的构型有 fcc-Al, fcc-Ti, hcp-Al 和 hcp-Ti 4 种情况(如图 2 所示),因此在这里我们只考虑这 4 种构型. 由图 2 可知,Cl 原子吸附之前,1,2 两个位置近邻原子种类及数目都相同,为等价的 fcc-Al 位置;同理,3 和 4, 5 和 6, 7 和 8 分别为等价的 fcc-Ti, hcp-Al 和 hcp-Ti 位置. 计算结果还表明,当覆盖度 θ 大于 0.25 ML 时,Cl 原子在这四种位置的组合位置上的吸附也是相对比较稳定的.

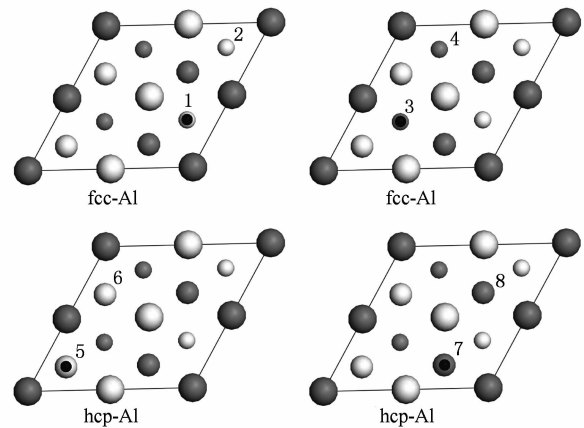


图 2 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面比较稳定的吸附位置. 图中 2,4,6,8 分别为 Cl 吸附之前 1,3,5,7 位置的等价位置.

表 1 中列出了在不同覆盖度下,Cl 原子在几种比较稳定吸附位置时平均每个 Cl 原子的吸附能. 由表 1 可知:当 Cl 原子的覆盖度 θ 为 0.25 ML 时, fcc-Al 位置平均每个 Cl 原子的吸附能为 -3.03 eV, 为最稳定的吸附位置;其次为 hcp-Al 和 hcp-Ti 位置;最弱的为 fcc-Ti 位置,平均每个 Cl 原子的吸附能比最稳定的 fcc-Al 位置高约 1 eV.

表 1 Cl 在 γ -TiAl(111) 表面不同覆盖度和不同吸附位置的平均每个 Cl 原子的吸附能(eV/atom)

	fcc-Al	hcp-Al	fcc-Ti	hcp-Ti	fcc-Al	hcp-Al	fcc-Al	fcc-Ti	hcp-Al	hcp-Ti	fcc-Ti	hcp-Ti
0.25 ML	-3.03	-2.79	-2.03	-2.34								
0.5 ML	-2.63	-2.36	-1.78	-1.98	-2.79		-2.16		-2.18			-2.07
0.75 ML					-2.48		-2.47		-1.96			-2.10
1.0 ML					-1.20		-1.57		-1.58			-1.51

当覆盖度 θ 增至 0.5 ML 时,最稳定的吸附位置为在同一方向上的 fcc-Al 和 hcp-Al 位置,即 Cl 原子同时占据图 2 中 2 和 5 位置或 1 和 6 位置,此时的吸附能为 -2.79 eV/atom;而同时占据不在同一方向上的 fcc-Al 和 hcp-Al 位置时,如图 2 中 1 和 5 位置或 2 和 6 位置,平均每个 Cl 原子的吸附能为 -2.37 eV. 这表明 Cl 原子与表面 Ti 原子的成键具有方向性,只有两个 Cl 原子与同一个 Ti 原子所成的键在垂直于表面的同一平面内才更稳定.

当覆盖度 θ 为 0.75 ML 时,最稳定的吸附位置是两个 Cl 原子吸附在 fcc-Al 位置上,另一个吸附在 hcp-Al 位置上. 此时只有两个 Cl 原子与 Ti 原子所成的键在垂直于表面的同一平面内,而另一个不在垂直于表面的同一平面内,所以与 $\theta = 0.5$ ML 相比,平均每个 Cl 原子的吸附能较高. 两个 Cl 原子位于 fcc-Al 位置,另一个位于 fcc-Ti 位置时,体系的能量几乎与上面讨论的最稳定组合 (2fcc-Al + 1hcp-Al) 体系的能量简并,此时 3 个 Cl 原子位于同一个 Ti 原子的周围,形成几乎等边的三角形. 当覆盖度 θ 为 1.0 ML 时,计算结果表明,fcc-Al 和 hcp-Al 位置同时占据时,吸附能较高;而原本吸附能较高的位置,其吸附能反而降低,成为可能的吸附位置,此时平均每个 Cl 原子的吸附能明显高于 $\theta \leq 0.75$ ML 时的吸附能. 由此表明,表面 Cl 吸附有很快达到饱和和状态的趋势. 从图 2 可以看出,fcc-Al 和 hcp-Al 位置的近邻为两个 Ti 和一个 Al 原子,而 fcc-Ti 和 hcp-Ti 位置近邻为两个 Al 和一个 Ti 原子. 由此可知:在 γ -TiAl(111) 表面吸附的初期,Cl 原子倾向于吸附在 γ -TiAl(111) 表面近邻多 Ti 的位置,由此可以推出在 γ -TiAl(111) 表面 TiCl_4 可能比 AlCl_3 优先形成.

接下来我们考虑单个 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 亚表面吸附的稳定性. 计算结果表明,在亚表面 Cl 原子最稳定的吸附位置为八面体间隙位置. 当 Cl 原子位于第一和第二层之间的八面体位置时,平均每个 Cl 原子的吸附能为 0.64 eV,位于第二和第三层之间的八面体位置时,平均每个 Cl 原子的吸附能为 1.94 eV. 由此表明,在 γ -TiAl(111) 亚表面,Cl 原子

很难与金属原子形成稳定的结构. 这可能是实验上 TiAl 合金样品表面喷涂少量 MnCl_2 比 Cl 离子注入能更有效地降低 TiAl 合金的氧化的原因^[29].

3.2. Cl 吸附表面的电子结构及原子位置

为了分析 Cl 与 γ -TiAl(111) 表面金属原子的成键情况,我们首先给出了当覆盖度 θ 为 0.25 ML Cl 原子吸附在最稳定的 fcc-Al 位置时的电子态密度. 图 3 给出了 γ -TiAl(111) 表面 Cl 吸附前后的投影态密度(PDOS)分布情况. 图 3 中 Fermi 能级设为能量零点. 对于干净的 γ -TiAl(111) 表面,Ti 原子和 Al 原子的相互作用主要表现在 Fermi 能级附近的 Ti 的 3d 轨道和 Al 的 3p 轨道之间的杂化,其次是 Al 的 3s 电子与 Ti 的 4s 和 4p 电子间的相互作用. 当在 fcc-Al 位置上吸附一个 Cl 原子之后,Cl 的 3p 轨道主要与表面 Al 的 3p 轨道和 Ti 的 4s,4p 及 3d 轨道在 Fermi 能级下 5 eV 处杂化,Cl 的 3s 电子主要与近邻 Ti 原子的 4s 和 4p 电子在 Fermi 能级下 16.5 eV 处杂化,而与 Al 几乎无相互作用. 由此可以看出 Cl 与 Ti 的相互作用比与 Al 的相互作用强,这就是 Cl 为什么优先吸附在多 Ti 位置的原因. 同干净表面相比,Ti 和 Al 在 Fermi 能级处的电子态有所减少,电荷转移到吸附的 Cl 原子附近,因此,Cl 吸附形成的化学键主要为离子键.

为了讨论吸附前后电子云密度的变化,我们定义差分电子云密度如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Cl/TiAl}} - \rho_{\text{TiAl}} - \rho_{\text{Cl}}, \quad (2)$$

式中, $\rho_{\text{Cl/TiAl}}$ 为整个吸附体系的电子云密度, ρ_{TiAl} 和 ρ_{Cl} 分别为在同样的超原胞里只有 TiAl 金属原子和只有 Cl 原子分别位于与吸附体系相应的位置时各自的总电子云密度. 图 4 给出了覆盖度 θ 为 0.25 ML 时,Cl 吸附在 fcc-Al 位置的差分电子云密度. 由图 4(a) 和 4(b) 可知:Cl 原子得到电子,而 Ti 原子和 Al 原子失去电子,电荷聚集到 Cl 原子周围,吸附的 Cl 原子同表面金属原子之间形成较强的离子键,并且吸附的 Cl 原子同表面第一层金属原子之间的化学键较强,而吸附对表面下其他层金属原子间的

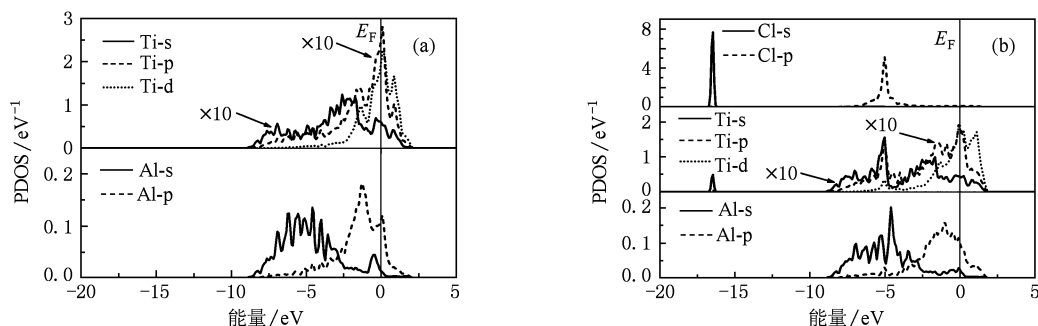


图3 干净 γ -TiAl(111) 表面(a)和覆盖度为 0.25 ML 时 Cl 原子吸附在 γ -TiAl(111) 表面最稳定位置时(b)的投影态密度

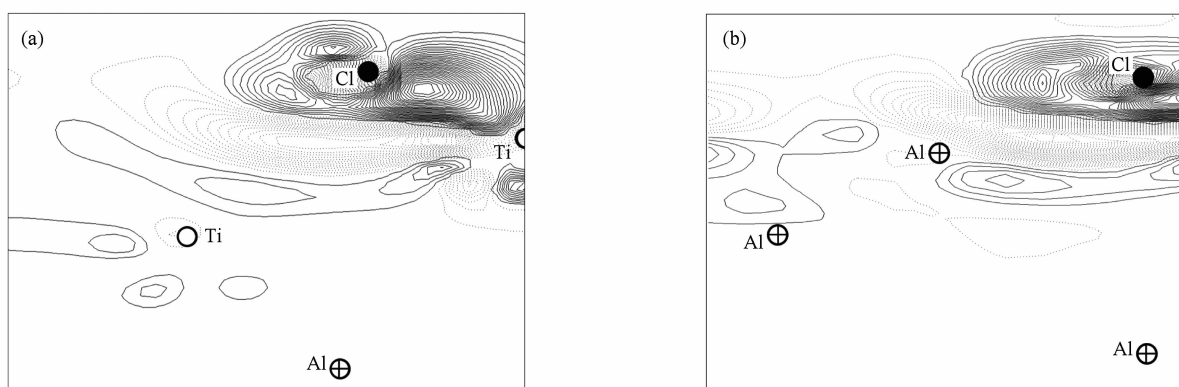


图4 覆盖度为 0.25 ML 时, Cl 原子吸附在 γ -TiAl(111) 表面 fcc-Al 位置的差分电子云密度图 实线和虚线分别代表电荷的增加和减少

相互作用影响较弱. 比较 Ti—Cl 和 Al—Cl 之间的电荷转移可以发现: Ti 向 Cl 转移的电荷比 Al 向 Cl 转移的电荷多, 由此也可以看出 Ti—Cl 键强于 Al—Cl 键, 这与态密度的结果分析一致.

下面对覆盖度 θ 为 0.25 ML 时, Cl 原子吸附在 fcc-Al 位置引起的近邻表面金属原子的位置变化进行分析. 表 2 列出了 Cl 原子吸附之后与干净表面相比, 其近邻表面金属原子的坐标位置变化情况以及 Cl 原子与近邻原子的距离. Cl 原子吸附在表面 fcc-Al 位置时, 其近邻为两个 Ti 原子和一个 Al 原子, 此时 Cl 原子并非正好位于 fcc-Al 位置正上方, 而是偏向两个 Ti 原子一边. 由表 2 可知, Cl 原子吸附之后, 第一层近邻的 Ti 原子被 Cl 原子向表面上方拉动, 而 Al 原子被向表面下方推挤, 使得表面 Ti 原子同 Al 原子间的相互作用减弱, Ti—Al 键长由 0.286 nm 增为 0.296 nm. Al—Cl 键长为 0.264 nm, Ti—Cl 键长为 0.249 nm, Ti 原子与 Cl 原子之间的相互作用强于 Al 原子同 Cl 原子间的相互作用, 这也表明 Cl 原子倾向于吸附在 γ -TiAl(111) 表面近邻多 Ti 的

位置.

表1 Cl 原子吸附在表面 fcc-Al 位置时引起的近邻原子位置的变化(相对于干净表面)及其与近邻原子的距离 r

表面金属原子	$\Delta x/\text{nm}$	$\Delta y/\text{nm}$	$\Delta z/\text{nm}$	r/nm
Ti	0.0034	0.0025	0.0080	0.2489
Al	-0.0052	-0.0105	-0.0017	0.2643

3.3. 功函数 ϕ 的变化

体系的功函数随着外来原子的吸附会发生变化. 我们计算了 Cl 原子吸附所引起体系功函数的变化, 结果如图 5 所示. 计算得到的干净 γ -TiAl(111) 表面的功函数约为 4.31 eV, 这与最近的局域密度近似(LDA)结果($\phi = 4.50$ eV)^[30]相近. 当 Cl 原子的覆盖度为 0.25 ML 时, 相对于干净表面功函数下降了 0.08 eV; 当覆盖度从 0.25 ML 变为 0.5 ML 时, 功函数呈上升趋势, 然后几乎保持不变, 直到当覆盖度大于 0.75 ML 时, 功函数又开始下降. 整体看来, 相对于干净表面 Cl 原子吸附后表面的功函数

有所减小,这种变化不同于 O 在 Ti(0001) 和 Zr(0001) 表面吸附之后功函数先减小后增大的趋势,且其变化量与 O 原子在 Ti(0001) 和 Zr(0001) 表面吸附时的情况^[31,32] 相比变化不大.

一般认为金属表面吸附负电性较强的原子(如 O, Cl 等)之后,金属表面的电子被吸附原子转移使表面带正电,从而会导致功函数的增加. Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面吸附时功函数变化与此并不一致,正如 Leung 等提出的功函数的变化是一个相对复杂的过程,不仅由电荷转移的大小和符号决定,而且与表面处具体的电荷分布相关^[33].

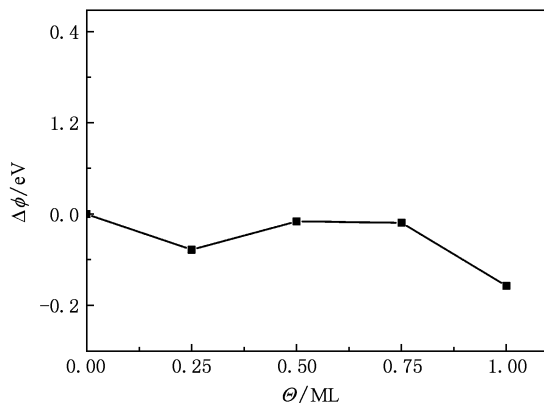


图5 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面最稳定点吸附时体系的功函数随 Cl 原子覆盖度的变化

3.4. Cl 原子与 O 原子在 γ -TiAl(111) 表面的共吸附

刘士余等研究了 O 原子在 γ -TiAl(111) 表面的吸附情况^[34]. 与 O 吸附比较可知: Cl 和 O 在 γ -TiAl(111) 表面比较稳定的吸附位置都为表面 fcc 和 hep 位置,在吸附初期二者都倾向于吸附在表面近邻多 Ti 的位置,并且都与表面金属原子形成以离子键为主的化学吸附. 比较 Cl 原子和 O 原子的平均吸附能发现:随着覆盖度 θ 从 0.25 ML 增加到一个单层,平均每个 Cl 原子的吸附能比平均每个 O 原子的吸附能要高,这表明 O 与 γ -TiAl(111) 表面的结合能力比 Cl 强. 值得注意的是 O 原子容易得到电子形成 -2 价离子,而 Cl 原子更容易得到电子但形成 -1 价离子,从价态上来分析,两个 Cl 离子才等同于一个 O 离子. 如果我们把两个 Cl 原子的吸附等同于一个 O 原子的吸附的话,会发现两个 Cl 原子的吸附(其吸附能为 $-2.79 \text{ eV} \times 2 = -5.58 \text{ eV}$)比单个 O 原子的吸附(其吸附能为 -4.94 eV)更稳定.

下面我们考虑 O 在预吸附两个 Cl 原子的 γ -TiAl(111) 表面上的吸附问题,以模拟讨论实验中对 γ -TiAl 预氯化处理的作用. 两个 Cl 原子事先分别吸附在表面最稳定的 fcc-Al 和 hep-Al 位置上. 表 3 给出了有无 Cl 预吸附时平均每个 O 原子吸附能的变化情况. 由表 3 可知:表面 fcc-Al 和 hep-Al 位置吸附 Cl 原子之后,与无 Cl 预吸附表面相比,平均每个 O 原子的吸附能都有所升高,这表明 Cl 原子的吸附一方面会减弱 O 原子与表面金属原子的结合;另一方面由于 Cl 原子占据了 O 原子喜欢占据的位置,使得 O 的覆盖度降低,从而减弱 TiAl 表面的氧化. 但是由于我们只考虑到 Cl 和 O 在 γ -TiAl(111) 表面的静态吸附而未涉及其向表面以下的扩散等动态过程,因此我们还不能从扩散的角度来探讨 Cl 影响 γ -TiAl 高温抗氧化的可能机理.

表3 Cl 原子吸附前后不同覆盖度和不同吸附位置平均每个 O 原子的吸附能(单位:eV)及其变化 ΔE ($\Delta E = E_{\text{ads}}(\text{O}/\text{TiAl}(111)-2\text{Cl}) - E_{\text{ads}}(\text{O}/\text{TiAl}(111))$)

O 原子的覆盖度	吸附位置	O/TiAl(111)	O/TiAl(111)-2Cl	ΔE
0.25 ML	fcc-Al	-4.94	-4.01	0.93
	hep-Al	-4.84	-4.14	0.70
	fcc-Ti	-4.04	-3.74	0.30
	hep-Ti	-3.98	-3.59	0.39
0.5 ML	fcc-Al, hep-Al	-4.94	-4.26	0.68
	fcc-Al, fcc-Ti	-4.40	-3.99	0.41
	hep-Al, hep-Ti	-4.34	-3.68	0.66
	fcc-Ti, hep-Ti	-4.18	-3.75	0.43

4. 结 论

我们利用第一性原理方法计算了 Cl 原子在 γ -TiAl(111) 表面的吸附. 计算结果表明: Cl 原子优先吸附在 γ -TiAl(111) 表面近邻多 Ti 的 fcc 和 hep 位置, Cl 原子与表面金属原子形成以离子键为主的化学键,并且这些键具有一定的方向性. 预先在 γ -TiAl(111) 表面吸附 Cl 原子之后再吸附 O 原子,则平均每个 O 原子的吸附能都有所升高. Cl 原子的吸附一方面会减弱 O 原子与表面金属原子的结合;另一方面由于 Cl 原子吸附与 O 原子吸附形成了竞争,使得 O 在 γ -TiAl(111) 表面的整体覆盖度降低,从而减弱 γ -TiAl(111) 表面的氧化.

- [1] Froes F H, Suryanarayana C, Eliezer D 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 5113
- [2] Loria E A 2000 *Intermetallics* **8** 1339
- [3] Clemens H, Kestler H 2000 *Adv. Engng. Mater.* **2** 551
- [4] Becker S, Rahmel A, Quadackers W J, Schütze M 1992 *Oxid. Met.* **38** 425
- [5] Rahmel A, Quadackers W J, Schütze M 1995 *Mater. Corros.* **46** 217
- [6] Zhou C G, Xu H B, Gong S K, Liu F S 2000 *Acta Aero. Sin.* **21** 87 (in Chinese) [周春根、徐惠彬、宫声凯、刘福顺 2000 航空学报 **21** 87]
- [7] Yoshihara M, Miura K 1995 *Intermetallics* **3** 357
- [8] Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58S** 224 (in Chinese) [李虹、王绍青、叶恒强 2009 物理学报 **58S** 224]
- [9] Dai Y B, Shu D, Sun B D, Wang J, Zhu G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 204 (in Chinese) [戴永兵、疏达、孙宝德、王俊、祝国梁 2009 物理学报 **58** 204]
- [10] Wang X J, Chang H W, Lei M K 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 810 (in Chinese) [王兴军、常海威、雷明凯 2001 金属学报 **37** 810]
- [11] Dang H L, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2838 (in Chinese) [党宏丽、王崇愚、于涛 2007 物理学报 **56** 2838]
- [12] Liang W, Zhao X G 2001 *Scripta. Mater.* **44** 1049
- [13] Kumagai M, Shibue K, Kim M S, Yonemitsu M 1996 *Intermetallics* **4** 557
- [14] Taniguchi S 1997 *Mater. Corros.* **48** 1
- [15] Schutze M, Hald M 1997 *Mater. Sci. Engng. A* **239—240** 847
- [16] Donchey A, Gleeson B, Schutze M 2003 *Intermetallics* **11** 387
- [17] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [18] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [19] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [20] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [25] Brandes E A 1983 *Smithells Metal Reference Book* (London: Butterworth)
- [26] Benedek R, van de Walle A, Gerstl S A, Asta M, Seidman D N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094201
- [27] Neugebauer J, Scheffler M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10667
- [28] Bengtsson L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12301
- [29] Xin L, Li T F, Li M S, Zhou L J 1999 *Corr. Prot.* **11** 129 (in Chinese) [辛丽、李铁藩、李美栓、周龙江 1999 腐蚀与防护 **11** 129]
- [30] Gong H R 2009 *Intermetallics* **17** 562
- [31] Liu S Y, Wang F H, Zhou Y S, Shang J X 2007 *J. Phys. : Condens Matter* **19** 226004
- [32] Wang F H, Liu S Y, Shang J X, Zhou Y S, Li Z Y, Yang J L 2008 *Surf. Sci.* **602** 2212
- [33] Leung T C, Kao C L, Su W S, Feng Y J, Chan C T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195408
- [34] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Zhang Y 2009 *Phys. Rev. B* **79** 075419

First-principles study on chemisorption of Cl on γ -TiAl(111) surface*

Wu Xiao-Xia Wang Qian-En Wang Fu-He[†] Zhou Yun-Song

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(Received 30 September 2009; revised manuscript received 1 February 2010)

Abstract

The chemisorption of Cl atoms on the γ -TiAl(111) surface is investigated by density functional theory. The calculated results show that the more stable sites for Cl atoms adsorption are the surface face-centred cubic (fcc) sites and the surface hexagonal close-packed (hcp) sites. When the coverage of Cl is less than 1 monolayer (ML), Cl atoms prefer the adsorption site with more Ti atoms as its nearest neighbors on the surface layer. From the analysis of the electronic structures, it can be found that the bonds formed by Cl and metal atoms are mainly ionic and directional. When Cl and O atoms are co-adsorbed on γ -TiAl(111) surface, both of them prefer the fcc and hcp sites. As a result, there is a competition between them. Furthermore, the adsorption energy per oxygen atom is increased by the adsorption of Cl atoms, which indicates that interactions between oxygen and metal atoms are weakened by the adsorption of Cl atoms on γ -TiAl(111) surface. This may be one of the reasons why the oxidation resistance of γ -TiAl can be improved by chlorine treatment.

Keywords: γ -TiAl(111) surface, coverage, adsorption energy

PACC: 6810J, 7115M, 8160B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871071).

[†] Corresponding author. E-mail: wfh-phy@sohu.com