

## Аннотация

### «Расчеты модулей упругости и энергий фаз Ti и Ti-C «из первых принципов»

**Цель:** методами расчета «из первых принципов» обнаружить когерентную фазу Ti-C в  $\alpha$ -Ti, существование которой предположено авторами [1]. При этом были поставлены следующие задачи: 1) проверка используемого метода и определение точности воспроизведения известных характеристик на примере расчета постоянных решеток и модулей упругости чистого титана; 2) составить список решеток Ti-C, опираясь на известные решетки карбидов металлов и модельные решетки, согласующиеся с результатами рентгеноструктурных исследований сплава VT1-0; 3) разработать метод сравнения фаз Ti-C, для выявления энергетически наиболее предпочтительной фазы; 4) в случае обнаружения стабильной фазы Ti-C объяснить причины формирования её структуры.

**Основной результат:** Обнаружена когерентная фаза  $Ti_2C$  в  $\alpha$ -Ti, по энергии лежащая ниже базисной структуры TiC на 0.17 эВ/атом C.

Установленные в результате расчетов «из первых принципов» параметры решетки, модули упругости и характеристики химической связи предсказываемой фазы  $Ti_2C$  с ГПУ решеткой могут быть использованы для экспериментального изучения нанофазных включений в сплаве титана VT1-0 и целенаправленного использования этой фазы для улучшения прочностных свойств сплавов на основе  $\alpha$  титана методами термомеханической обработки.

1. Л.С. Бушнев, Л.В. Чернова, Н.В. Гирсова. // Физика металлов и металловедение.– 2001.–Т. 92.–№ 3.–с. 44-51

## Сведения об авторе работы и его научном руководителе.

**Автор работы:** Аксенов Дмитрий Александрович учится в Белгородском государственном университете на на 4 курсе физического факультета. Проживает по адресу: г. Белгород, Народный бульвар 34, кв. 16. Телефон (сотовый): 89517664162. Адрес электронной почты: dimonaks@gmail.com

**Научный руководитель:** Липницкий Алексей Геннадиевич.

Место работы: Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий Белгородского государственного университета.

Должность: Заведующий лабораторией теоретических исследований и компьютерного моделирования НОиИЦ ЦНСМН БелГУ. Ученая степень: к.ф-м.н..

Телефон: 84722585408. Адрес электронной почты: dimonaks@gmail.com

Список участия автора в конкурсах, конференциях, семинарах и олимпиадах:

1. Участник всероссийской школы-семинара молодых ученых и преподавателей «Функциональные и конструкционные наноматериалы» Белгород.: 2008
2. Участник II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» Москва, МИФИ, 2009
3. Победитель внутривозовского конкурса 2009 года для аспирантов, магистрантов и студентов Белгородского государственного университета на соискание грантов на проведение исследований по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники
4. Участник II всероссийской интернет олимпиады «Нанотехнологии- прорыв в будущее» (2008 г. Грамота участника)
5. Участник III всероссийской интернет олимпиады «Нанотехнологии- прорыв в будущее» (2009 г. Сертификат участника)
6. Участник образовательной программы Владимира Потанина, федеральной стипендиальной программы, победитель первого тура.
7. Участник летней школы МФТИ по высокопроизводительным вычислениям - август 2009 г.  
(Диплом участника)

Список публикаций с участием автора:

1. Д. А. Аксенов, А. Г. Липницкий «Расчеты электронной структуры и модулей упругости кристаллических решеток титана из первых принципов», Сборник материалов Всероссийской школы-семинара молодых ученых и преподавателей «Функциональные и конструкционные наноматериалы» //Белгород.: 2008
2. Д. А. Аксенов, А. Г. Липницкий, Ю. Р. Колобов «Расчеты модулей упругости и энергий фаз Ti-C «из первых принципов», Сборник тезисов докладов II ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» //М.: МИФИ, 2009. 492 с.
3. А. Г. Липницкий, Д. А. Аксенов, Ю. Р. Колобов «Расчет «из первых принципов» характеристик ГПУ фазы системы Ti-C в  $\alpha$  титане» //Известия вузов. Физика., 2009, № 11 (в печати)

**Отзыв научного руководителя на работу Аксенова Дмитрия Александровича  
«Расчеты модулей упругости и энергий фаз Ti и Ti-C «из первых принципов»**

Аксенова Д.А. отличается ответственным отношением к выполнению поручаемых ему заданий. Являясь студентом - "круглым отличником" он также посвящает много времени освоению теоретических и экспериментальных методов исследований и научно-исследовательской работе уже со второго курса. За время работы под моим руководством Аксенов Д.А. изучил теорию функционала зарядовой плотности, освоил метод расчетов "из первых принципов" с помощью пакета компьютерных программ ABINIT и зарекомендовал себя как специалист, способный самостоятельно решать поставленные перед ним задачи.

Вклад Аксенова Д.А. в работу, представляемую на конкурс: 1) обзор научной литературы по карбидам металлов и расчетам их характеристик "из первых принципов", который составил основу для постановки задачи; 2) проведение всех расчетов, результаты которых представлены в работе. Здесь следует отметить тщательность проверки и достоверности получаемых результатов, которая состояла в аккуратном достижении сходимости рассчитываемых величин по отношению к параметрам, управляющим точностью расчетов и сопоставлении рассчитанных характеристик решеток и модулей упругости фаз титана с имеющимися в научных публикациях экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов; 3) обработка результатов расчетов; 4) анализ полученных результатов согласно предложенной схеме. Выполненная работа в её текущем виде может быть подана на конкурс на соискание премии Н. Н. Олейникова.

Заведующий лабораторией теоретических исследований и компьютерного моделирования,

к.ф.-м.н.



Липницкий А.Г.

## Реферат

### «Расчеты модулей упругости и энергий фаз Ti и Ti-C «из первых принципов»

#### *Введение*

Титан представляет собой прочный, коррозионностойкий переходной металл с низкой плотностью и серебристым цветом. Открыт в Англии в 1791 г. Вильямом Грегором, и назван Мартином Клапортом в честь бога греческой мифологии. Титан может образовывать сплавы с железом, алюминием, ванадием, молибденом и другими элементами образуя легкие сплавы, применяемые в аэрокосмической (фактически 2/3 получаемого металлического титана используется при производстве самолетных двигателей и рам; в самолете Аэробус А380 используется 146 тонн титана, включая 26 тонн в двигателях [1]), военной (российские подводные лодки полностью сделаны из титана) химической, нефтехимической, пищевой, целлюлозно-бумажной промышленности. Важным достоинством титана и титановых сплавов является сохранение высокой прочности и пластичности даже при криогенных температурах. Благодаря инертности и биосовместимости титановые сплавы применяют в протезировании, при создании ортопедических, зубных имплантатов и хирургического инструмента. Многие компании используют титановые сплавы для производства товаров народного потребления. Высокие показатели титановых сплавов, позволяют получать исключительно качественную продукцию с высокими эксплуатационными характеристиками. Это прочные корпуса различных устройств (мобильных телефонов, ноутбуков), спортивный инвентарь, ручной инструмент, ювелирные изделия(во многом благодаря отсутствию аллергических реакций) и многое другое.

В чистом состоянии титан прочнее (прочность на растяжение 434 МПа) некоторых сталей, но при этом на 45% легче[3]. Плотность титана на 60% больше чем у алюминия, однако прочность в два раза выше (чем у распространенного алюминиевого сплава 6061-T6) Прочность на растяжение некоторых титановых сплавов(Бета С) достигает 1,4 ГПа [2]. Для титана характерна гексагональная кристаллическая решетка( $\alpha$ -Ti), которая перестраивается в объемно-центрированную( $\beta$ -Ti) при 882 С. При повышенных давлениях возможно формирование  $\omega$ -фазы, а на подложках возможно выращивание титана с граничной кристаллической решеткой. Более подробно о фазах титана говорится в разделе 1.2 . Наиболее важное химическое свойство титана это отличная устойчивость к коррозии; он почти также устойчив как платина, и выдерживает разбавленные водой кислоты, однако растворим в концентрированных кислотах и щелочах.[4] Титановое изделие способно пролежать на дне океана в течении 3000 лет, прокорродировав всего на толщину одного бумажного листа. Это обуславливает применение титана для изготовления теплообменников в опреснителях морской воды. Высокая коррозионная стойкость обуславливается образованием тончайшей оксидной пленки. Первоначально её толщина составляет 1 нм, и в последующие 4 года увеличивается до 25 нм.[5]. Титан является 7-м по распространенности в земной коре металлом, подтвержденные запасы составляют 600 миллионов тонн. Однако в природе титан встречается в виде минералов преимущественно ильменита( $FeTiO_3$ ), рутила( $TiO_2$ ) , титаниита ( $CaTiSiO_5$ ) достаточно распыленных, в связи с чем трудно добываемых.

Множество клинических испытаний медицинских изделий для травматологии, ортопедии изготовленных из коммерчески чистого(СР) титана доказали его исключительную биосовместимость [6]. Тем не менее, механическая прочность чистого титана для

применения в медицине недостаточна, что требует проведения операций по его упрочнению. Но сплавление с другими элементами, повышающее прочностные характеристики, как правило, приводит к частичной или полной потери биосовместимых свойств. Относительно недавно показано, что наноструктурирование чистого титана методами равноканального углового прессования (ЕСАР), открывает многообещающий альтернативный метод улучшения механических свойств этого материала. [7-11] В то же время такой подход ещё сильнее улучшает биологическую реакцию поверхности чистого титана [12]. Методами интенсивной пластической деформации (SPD): (ЕСАР) и термомеханической обработки (ТМТ) в (СР) титане (Grade 4) удалось уменьшить размер зерен с 25 микрон до 150 нм [13]. Как следствие предел прочности наноструктурированного титана составил 1240 МПа, по сравнению с 700 МПа у крупнозернистого титана, а предел текучести вырос с 530 МПа до 1200 МПа. Самое важно, что увеличение прочностных характеристик произошло без заметной потери пластичности. После процедуры равноуглового прессования предел выносливости титана вырос на 80%. В сумме это позволяет изготавливать зубные имплантаты диаметром 2.5 мм, прочность которых соответствует 3.5 мм имплантатам из обычного титана. Также в [13] показано, что на поверхности наноструктурированного титана рост колонии фибропластов идет значительно быстрее, чем на обычном титане.

В [14] показано значительное увеличение адгезии эндотелиальных клеток на поверхности наноструктурированного титана.

Методами (ЕСАР) получен наноструктурированный титан, уменьшение зерен с 20 микрон до 300 нм в сплаве grade 2 приводит к двухкратному увеличению предела текучести [15]. Наконец, в работе [16] показано аномальное поведение ударной вязкости в наноструктурированном титане VT1-0, значение которой увеличивается как при увеличении температуры от 20 С до 100, так и при уменьшении от 20 до -196 С, в то время как у крупнозернистого VT1-0 ударная вязкость при понижении температуры падает. Во всем диапазоне температур наноструктурированный титан показывает более высокую ударную вязкость, чем обычный титан.

Приведенные выше примеры показывают преимущества наноструктурированного титана. Именно поэтому последние исследования связаны с нанотитаном. Его изучение представляет наибольший интерес, так как позволяет получить материал с наибольшим отношением прочности к массе, высокими усталостными характеристиками, отличной коррозионной стойкостью и непревзойденной биосовместимостью. Ниже дается небольшое введение в то, что такое наноструктурное состояние, почему оно обеспечивает улучшение механических характеристик и какие есть недостатки материалов в таком состоянии. В наноструктурированном состоянии могут находиться многие металлы, однако почти не один из них не обеспечивает такого соединения полезных свойств как в титане.

При кристаллизации расплавов металлов выделяют две стадии. Это образование зародышей кристаллизации и последующий их рост. В зависимости от степени переохлаждения, наличия центров кристаллизации и других факторов в затвердевшем металле образуются кристаллические зерна определенных размеров. Каждое зерно может рассматриваться как монокристалл, хотя в большинстве случаев оно содержит дефекты. Из-за того, что для зерен в процессе кристаллизации случайным образом формируются кристаллографические направления, в местах соприкосновения зерен происходит нарушение кристаллической решетки и образование двумерных дефектов, которые принято называть границами зерен. Кристаллическая структура на границах зерен является разупорядоченной, в связи с чем обладает повышенной энергией по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. В обычных материалах средний размер зерен составляет от десятков до сотен микрон (иногда намного больше, например на оцинкованном изделии видны зерна, размеры которых могут достигать 10 сантиметров) Если средний размер зерна составляет менее 100 нм, говорят что такой материал наноструктурированный, но как видно из примеров выше, так называют материалы и с большими размерами зерен ~300 нм. Чем меньше размеры зерен, тем больше суммарная площадь границ и их вклад в макроскопические свойства

материала. Прочностные характеристики определяются механизмами деформации, которые в свою очередь зависят от размеров зерен. В частности предел текучести увеличивается с уменьшением размера зерна, что выражает закон Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k/\sqrt{D}$$

$D$  – размер зерна,  $\sigma_T$  – предел текучести,  $\sigma_0$  – внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна,  $k$  – коэффициент пропорциональности. Однако, при уменьшении зерен до нескольких десятков нанометров и меньше начинает работать обратный закон Холла-Петча, из-за смены механизма деформации, когда значительную роль начинают играть зернограницные проскальзывания. Одновременно с преимуществами наноструктурного состояния вытекает его главный недостаток, оно является нестабильным. Нестабильность связана со значительно большей энергией межзеренных границ на единицу объема по сравнению с крупнозернистым состоянием. Из-за этого возрастает термодинамическая движущая сила, приводящая к росту зерен и потере первоначальных высоких характеристик. Рост зерен сопровождается движением границ, которое, однако, может существенно замедляться при наличии включений вторичной фазы, что способствует сохранению ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. В работах [17-21] показано, что рост зерен может быть полностью подавлен или значительно замедлен добавлением примесей. При соблюдении определенных технологий примеси в металлической матрице формируются в виде наноразмерных включений, которые преимущественно располагаются на границах зерен и являются эффективными стопорами их движения. Ряд экспериментальных данных, подтверждает, что наноструктурное состояние технически чистого титана (сплав ВТ1-0 в структуре ГПУ) стабилизируется включениями Ti-C [22]. Из фазовой диаграммы Ti-C известно формирование карбидов в структуре типа NaCl.

Промышленный титан марки ВТ 1-0 может номинально содержать в качестве примеси до 0.3 ат. % углерода [23], являющегося наименее растворимой примесью внедрения при температурах ниже 500°C [23]. В каком состоянии находится углерод при температурах ниже 500°C достоверно не изучено. Поэтому авторы [23] высказали предположение о том, что образование карбида титана, имеющего ГЦК-решетку маловероятно, из-за высокого энергетического барьера зарождения его в ГПУ-решетке титана в этом температурном интервале. При исследовании ВТ1-0 в УМЗ состоянии во многих случаях авторами [23] на микроэлектроннограммах было обнаружено присутствие экстрарефлексов, находящихся на половине расстояния между рефлексами 002 титана. Одновременно с ними наблюдались выделения дисперсной когерентной фазы, которые видны благодаря деформационному контрасту. Более крупные выделения располагались на границах зерен и вблизи них. Рефлексов, связанных с карбидами TiC не наблюдалось. Авторы [23] предположили, что наблюдающиеся выделения являются выделениями метастабильной фазы на основе углерода. Появление экстрарефлексов типа 001, запрещенных по структурному фактору для  $\alpha$ -Ti, объясняется на основе некоторой модели расположения атомов углерода в октаэдрических межузлиях, приводящих к возникновению стехиометрического соотношения Ti<sub>2</sub>C и модуляци ГПУ решетки титана. Однако в работе [23] не удалось определить точную структуру и характеристики решетки когерентной фазы Ti-C, предположительно играющей основную роль в стабилизации наноструктурного состояния чистого титана.

Учитывая вышесказанное, в нашей работе была поставлена **цель** обнаружить фазу  $Ti_2C$ , существование которой предположено авторами [23] методами расчета «из первых принципов». При этом были поставлены следующие задачи: 1) проверка используемого метода и определение точности воспроизведения известных характеристик на примере расчета постоянных решеток, модулей упругости, плотности электронных состояний фаз титана; 2) составить список решеток  $Ti-C$ , опираясь на известные решетки карбидов металлов и модельные решетки, согласующиеся с результатами рентгеноструктурных исследований сплава VT1-0; 3) разработать метод сравнения фаз  $Ti-C$ , для выявления энергетически наиболее предпочтительной фазы; 4) в случае обнаружения стабильной фазы  $Ti-C$  объяснить причины формирования её структуры.

## ***1. Метод и детали расчета***

Расчеты «из первых принципов» играют значительную роль во многих разделах науки, таких как физика твердого тела, химия, материаловедение. Существует большое количество работ, в которых методами компьютерного моделирования рассчитаны различные характеристики объемных материалов, нанокластеров, молекул. Часто методы компьютерного моделирования помогают правильно объяснить результаты эксперимента. Высокая стоимость и значительные ограничения современных экспериментальных исследований придают особую значимость компьютерному моделированию.

Ранее, для своих исследований, авторы самостоятельно разрабатывали код, выполняющий первопринципные расчеты. Однако, уже с середины 90-х годов появились простые в обращении коммерческие и бесплатные программы, обладающие широким функционалом и позволяющие использовать для расчетов различные подходы и приближения. В связи с чем «первопринципные» пакеты стали использоваться во многих научных работах. Это позволило экономить массу времени и концентрироваться на научной части. Вот список программ, написанных в рамках теории функционала плотности, работающих с псевдопотенциалами: VASP[24], CASTEP[25], ABINIT[26], SIESTA[27], Quantum-EXPRESSO[28], FHI96MD[29], CAMPOS[30], PWSCF[31], и использующие полный потенциал: Wien2k[32], FPLO[33], Flair[34], DFT++[35], LmtART[36] и многие другие. Большинство пакетов позволяют получить информацию о полных энергиях систем, силах, напряжениях, рассчитать оптимальную геометрии структуры, зонную структуру, оптические спектры и другие свойства материалов.

В нашей работе расчеты полных энергий, постоянных решеток, плотности электронных состояний выполнены с помощью программного пакета «ABINIT» [37,38] в рамках теории функционала зарядовой плотности (DFT)[39,40] с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн. Использование базиса плоских волн имеет ряд преимуществ. Вычисления, в которых участвуют синусоидальные функции, просты для реализации в программном коде. Увеличение числа плоских волн позволяет повысить точность вычислений, что не всегда возможно в случае использования базиса ЛКАО. Недостатком плосковолнового базиса является то, что для описания быстро осциллирующих волновых функций остовных электронов требуется очень большое число плоских волн, что сильно увеличивает ресурсоемкость задачи. Однако в атомах твердых тел состояние остовных электронов практически не меняется по сравнению с изолированным атомом, и они не оказывают влияния на свойства материала. Различие между валентными и остовными электронами может определяться следующими критериями: 1) Энергии валентных и остовных электронов должны значительно различаться (на порядок). 2) Электронные плотности валентных и остовных электронов должны быть сосредоточены в различных местах. 3) Остовные электроны должны быть не восприимчивы к электронным или внешним воздействиям. После разделения, остается двоякое влияние остовных электронов на валентные. С одной стороны остовные электроны вносят вклад в энергию Хартри и обменно-

корреляционный потенциал, влияющие на валентные электроны. С другой стороны для волновых функций валентных электронов должно выполняться условие ортогональности по отношению к волновым функциям остовных электронов. Это очень важно, так как в противном случае валентные электроны могут перейти на внутренние орбитали в процессе нахождения минимума энергии. Эти сложности могут быть решены путем замены остовных электронов псевдопотенциалом, который приближенно описывает их действие на валентные волновые функции. Важной характеристикой псевдопотенциала является то, каким образом сделано разделение валентных и остовных электронов. В некоторых случаях это можно сделать по-разному. Например, титан имеет следующую электронную оболочку  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . Видно, что есть два незаполненных слоя. На первый взгляд может показаться, что в качестве остовных электронов можно выбрать следующие  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , но оказывается что 4-ый и 5-ый потенциалы ионизации не так уж сильно отличаются друг от друга (43.3 и 99.2 эВ соответственно), и также нельзя пренебрегать пространственным перекрытием  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  орбиталей. Таким образом у титана остается совсем небольшой остов:  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Учитывая выше сказанное в качестве валентных выбраны  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ,  $4s$  орбитали для Ti и  $2s$ ,  $2p$  для атома C. В таблице приводятся результаты, полученные при использовании PAW потенциалов (Ultra-Soft(US) D.Vanderbilt). Для задания обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (Perdew-Burke-Ernzerhof GGA[41]), которое как показано в [42] обеспечивает описание основных характеристик системы Ti-C в хорошем согласии с экспериментальными данными. Энергия обрезания плосковолнового базиса составляла 680 эВ, что обеспечило точность расчета полной энергии рассмотренных систем на уровне 2 мэВ/атом. Наборы k точек для интегрирования по зоне Бриллюэна выбирались согласно схеме Monkhorst-Pack [43]: для ГПУ – набор 14 14 8, для кубической решетки – набор 11 11 11, для сверхячейки из 48 атомов – набор 3 3 2 что обеспечило сохранение выбранной точности расчета полной энергии. Равновесные параметры решетки определялись путем оптимизации формы расчетной ячейки и положений ионов. Релаксация геометрии проводилась согласно требованию, чтобы максимальная сила, действующая на каждый ион, не превышала 3 мэВ/Å. Размывание уровня Ферми осуществлялось по схеме (Methfessel-Rahton) [44] с параметром размывания – 0.27 эВ. Плотность электронных состояний в рассмотренных ГПУ решетках рассчитывалась методом тетраэдров [45] с использованием набора 22 22 13 k точек.

## ***2. Постоянные решеток и модули упругости чистого титана***

Качество воспроизведения характеристик титана с используемыми нами PAW потенциалами видно из таблицы 1-4, где приведены рассчитанные характеристики постоянных решеток и модулей упругости нескольких фаз титана:  $\alpha$ -ГПУ,  $\beta$ -ОЦК, ГЦК и  $\omega$  фазы, являющейся гексагональной решёткой с 3 атомами на элементарную ячейку, которые находятся в позициях (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2), (1/2, 1/3, 1/2) в единицах основных векторов трансляций. Как видно из таблиц 1-4, рассчитанные значения постоянных решеток фаз титана отличаются от таковых, установленных из экспериментов, не более чем на 1%, при этом аналогичные отличия в расчетных и экспериментальных величинах модулей упругости не превышают 10% – типичное согласие с экспериментом результатов расчетов «из первых принципов» в рамках функционала зарядовой плотности. Отметим, что согласно рассчитанным значениям модулей упругости для ГЦК фазы выполняются критерии устойчивости, что говорит о возможности её реализации при определенных условиях в согласии с результатами недавней работы [46]. Также достаточно давно известно о возможности эпитаксиального выращивания тонких пленок ГЦК титана на монокристалле

NaCl [47]. Позднее были получены пленки ГЦК титана, выращенные на металлических и полупроводниковых подложках Al(011) [48], Ni(001)[49], Al(001)[50-52], и SiC(0001)[53], где значения постоянных решеток и модулей упругости были получены из анализа дифракции электронов.

Рассчитанные модули упругости ОЦК решетки титана указывают на неустойчивость  $\beta$  фазы титана при 0К в соответствии с известной фазовой диаграммой Ti и уменьшением до нуля модулей сдвига  $\beta$  фазы титана с понижением температуры. Переход  $\alpha$ -Ti в  $\omega$ -фазу при комнатной температуре происходит при давлении 11,9 ГПа[54], 2-7 ГПа[55], 2,9-7,5 ГПа[56], или 8 ГПа[57], однако как показано «из первых принципов» [58], при 0К  $\omega$ -фаза по энергии лежит на 5 мэВ/атом ниже  $\alpha$ -Ti. Рассчитанные нами значения модулей упругости в  $\omega$  фазе хорошо согласуются с таковыми, полученными в работе [58].

**Таблица 1. ГПУ титан.**

Источник	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{13}$ , ГПа	$C_{33}$ , ГПа	$C_{55}$ , ГПа	$B$ , ГПа	$a$ , Å	$c$ , Å
Расчет PAW GGA	176	86	76	191	44.5	113	2.94	4.64
Теор. данные[59] GGA PAW	171.6	85	78.6	188	39	113	2.93	4.66
Эксперимент[73] 4К	176.1	86.9	68.3	191	50.8	110	2.95	4.68

**Таблица 2.  $\omega$  титан.**

Источник	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{13}$ , ГПа	$C_{33}$ , ГПа	$C_{55}$ , ГПа	$B$ , ГПа	$a$ , Å	$c$ , Å
Расчет PAW GGA	200.5	81.5	51.8	251	56	113.5	4.58	2.83
Теор. данные GGA[58]	194	81	54	245	54	106	4.59	2.84

**Таблица 3. ГЦК титан.**

Источник	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	$B$ , ГПа	$a$ , Å
Расчет PAW GGA	134.3	95.5	60.8	108	4.11
Теор. данные[46]	136.3	92.3	61	107	4.11
Эксперимент[50]	134	94	-	109	4.15

**Таблица 4. ОЦК титан.**

Источник	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	$B$ , ГПа	$a$ , Å
Расчет PAW GGA	87.2	116	41	107	3.25
Теор. данные GGA[58]	95	110	36	105	3.26

В работе [59] выполнены расчеты постоянных решеток и модулей упругости ГПУ титана в рамках теории функционала плотности, для задания обменно-корреляционного потенциала используется обобщенное градиентное приближение(GGA) совместно с PAW псевдопотенциалами. Модули упругости ГЦК фазы титана приводятся в [46]. Здесь используется тот же подход, что и в [59]. Значения модулей упругостей ОЦК и  $\omega$  фаз титана

приводятся в работе [58], где изучены полиморфные превращения титана. Анализ перечисленных выше статей показал, что наилучшие результаты для титана обеспечивает обобщенное градиентное приближение (GGA), и PAW потенциалы, которые использованы в данной работе.

### 3. Рассмотренные фазы системы Ti-C и метод сравнения их энергетической выгодности

Карбид титана как объемный материал обладает сочетанием полезных свойств (высокая твердость и электропроводность, жаростойкость и др.), в связи с чем, как и чистый титан часто применяется в современной промышленности. Существует большое количество работ, в которых определяются электронная структура и другие свойства стехиометричных и нестехиометричных форм кристаллов Ti-C [60-64]. Также стоит отметить работы по изучению сверхрешеток карбида титана. Цель таких работ это как правило изучение каталитической активности, коррозионной стойкости и возможности новых применений. (зеркала рентгеновского излучения)[65]. В данном же случае интерес представляет не объемный карбид титана, а наноразмерные включения Ti-C в  $\alpha$ -Ti и их кристаллическая структура.

Как уже упоминалось, промышленно получаемый титан VT1-0 может содержать номинально до 0.3 ат. % углерода, находящегося в октаэдрических междуузлиях. При условии уменьшения полной энергии на атом C возможен процесс формирования упорядоченной структуры в  $\alpha$ -Ti. Тогда в случае формирования структуры  $Ti_mC_n$ , изменение полной энергии на атом C описывается формулой:

$$\Delta E = (E_{Ti_mC_n} - 0.5mE_{Ti_2})/n - (E_{Ti_{48}C} - E_{Ti_{48}}) \quad (1)$$

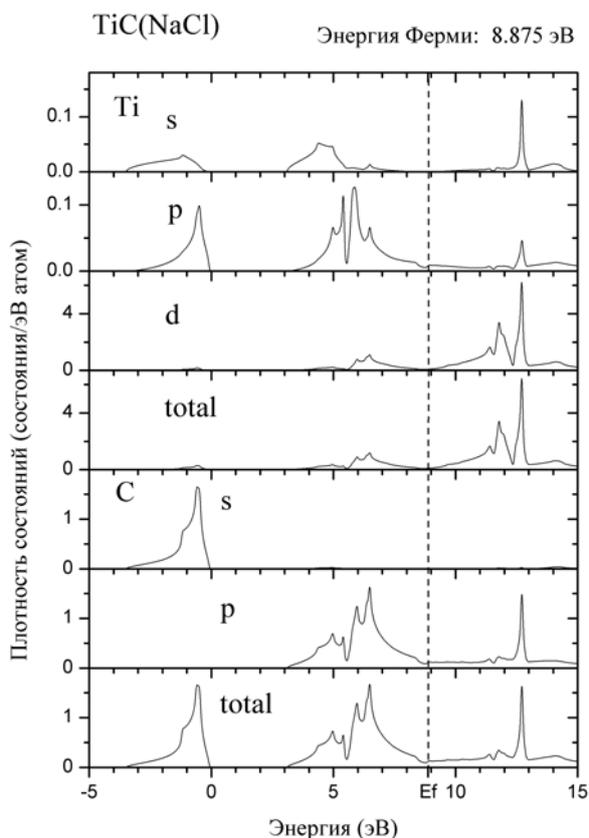
где  $E_{Ti_mC_n}$  – энергия расчетной ячейки, состоящей из  $m$  атомов титана и  $n$  атомов углерода;  $E_{Ti_2}$  – энергия двух атомов титана в решетке  $\alpha$ -Ti;  $E_{Ti_{48}C}$  – энергия сверхячейки  $\alpha$ -Ti, содержащей 48 атомов титана и один атом углерода в октаэдрическом междуузлии;  $E_{Ti_{48}}$  – энергия сверхячейки из 48 атомов титана. Сверхячейка  $\alpha$ -Ti из 48 атомов титана выбрана достаточно большой, чтобы исключить влияние размера сверхячейки на рассчитываемое значение разницы энергий сверхячейки, содержащей атом углерода в междуузлии и без такового (часть формулы (1) во вторых круглых скобках), в пределах используемой точности расчета полных энергий 2 мэВ/атом. Величина  $\Delta E$  позволяет сопоставлять энергетическую выгодность различных решеток карбидов в  $\alpha$ -Ti. Очевидно, что наименьшее значение  $\Delta E$  соответствует наиболее энергетически предпочтительной фазе в ГПУ титане. Для поиска структуры включений Ti-C в  $\alpha$ -Ti, обладающей минимальным значением  $\Delta E$ , был составлен список возможных решеток Ti-C, опираясь на известные решетки карбидов металлов и модельные решетки, согласующиеся с результатами рентгеноструктурных исследований сплава VT1-0 [23]. Рассмотрено 7 фаз карбида титана, которые описаны ниже.

В основном состоянии, карбид титана образует структуру типа NaCl, где атомы титана образуют ГЦК решетку, а атомы углерода занимают все октаэдрические междуузлия. Если представить ГЦК решетку атомов Ti в виде куба, то атомы углерода будут находиться в серединах всех ребер и в центре куба. Стехиометрической формулой такого соединения является TiC, т. е на каждый атом титана приходится по одному атому углерода. В таблице 5 приведены рассчитанные постоянные решетки в сравнении с результатами [66] Кроме этого для данной фазы выполнен расчет плотности электронных состояний, который находится в хорошем согласии с опубликованными данными [66]. Парциальные плотности состояний отдельно для атома титана и углерода приведены на рис 1. В данном случае обсуждение результатов расчета плотности электронных состояний TiC опущено и может быть найдено в [66]. Сам результат приводится для того чтобы продемонстрировать работоспособность используемого метода (GGA приближения и PAW потенциалы), Сравнение показывает, что

результаты расчета как постоянных решеток, так и плотности электронных состояний очень хорошо согласуются с FP-LMTO(full potential linearized miffin-tin orbital method)[66] расчетами, которые являются более точными. Очень часто TiC проявляет нестехиометрию. Это происходит из-за образования вакансий атомов углерода. В структуре NaCl карбид остается стабильным в широких диапазонах содержания атомов углерода от TiC до TiC<sub>0.5</sub>. Однако в данной работе нестехиометрические соединения не рассматриваются.

Кроме структуры типа NaCl, карбид титана может находиться в многих метастабильных состояниях, образуя простую гексагональную решетку, а также множество сверхрешеток.

Следующая рассмотренная структура TiC(SHP) представляет собой ГПУ решетку с чередующимися слоями А и В. Однако здесь слой А составляют атомы титана, а В углерода.



**Рис.1.** Парциальные плотности электронных состояний TiC отдельно для атомов Ti и C. Уровень Ферми показан пунктирной линией.

Данная структура экспериментально не наблюдается для карбида титана, но в ней может существовать стехиометрический карбид вольфрама вплоть до очень высоких температур.

Далее все рассмотренные фазы представляют собой структуры внедрения атома углерода в октаэдрические и тетраэдрические междоузлия ГПУ решетки титана. Структуры Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(Tetraone) и Ti<sub>6</sub>C<sub>4</sub>(Tetratwo): в первом случае заполнена половина тетраэдрических междоузлий, во втором заполнение тетраэдрических междоузлий происходит с пропусками вдоль оси z. В Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(Octa) полностью заполнены октаэдрические междоузлия, а в Ti<sub>2</sub>C<sub>4</sub>(Tetra) – тетраэдрические междоузлия. В структуре Ti<sub>2</sub>C заполнена половина октаэдрических междоузлий вдоль оси z.

Структуры TiC(SHP), Ti<sub>2</sub>C<sub>4</sub>(Tetra), Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(Octa) Ti<sub>2</sub>C(sl2x1), Ti<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(tetraone), Ti<sub>6</sub>C<sub>4</sub>(tetratwo) относятся к различным кристаллическим сингониям. Так как все структуры интересны именно с точки зрения реализации в α-Ti, они рассматриваются как ГПУ решетки. Для задания ГЦК решетки выбраны следующие вектора трансляций:  $(0, 1/2 a, 1/2 a)$ ,  $(1/2 a, 0, 1/2 a)$ ,  $(1/2 a, 1/2 a, 0)$ , а для задания ГПУ решетки-  $(\sqrt{3}/2 a, -1/2 a, 0)$ ,  $(0, a, 0)$ ,  $(0, 0, c)$ .

В таблице 5 приводятся рассчитанные параметры решеток всех рассмотренных фаз Ti-C после релаксации и условные координаты атомов в векторах примитивных трансляций до и после релаксации. При этом параметры решетки a и c необходимо понимать так же как и для обычной ГПУ решетки, а расположение атомов углерода в октаэдрических или тетраэдрических междоузлиях.

**Таблица 5.** Характеристики кристаллических решеток фаз Ti-C. Для TiC(NaCl), TiC(SHP) и Ti<sub>2</sub>C(sl2x1) также приведены результаты работы [66]

Фаза	$a$ , Å	$c$ , Å	Условные координаты до релаксации	Условные координаты после релаксации*
Ti	2.94	4.64	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/2).	Ti(0); Ti(1/2).
TiC (NaCl)	4.33 4.33 <sup>66</sup>	-	Ti(0,0,0); C(1/2,1/2,1/2).	Ti(0); C(1/2).
TiC (SHP)	3.03 3.09 <sup>66</sup>	2.70 2.66 <sup>66</sup>	Ti(0,0,0); C(2/3, 1/3, 1/2).	Ti(0); C(1/2).
Ti <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (Tetra)	3.79	5.55	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/2); C(2/3,1/3,1/8); C(2/3,1/3,7/8); C(0,0,3/8); C(0,0,5/8).	Ti(0); Ti(1/2); C(0.12); C(0.88); C(0.38); C(0.62).
Ti <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (Octa)	3.15	4.70	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/2); C(1/3,2/3,1/4); C(1/3,2/3,3/4).	Ti(0); Ti(1/2); C(1/4); C(3/4).
Ti <sub>2</sub> C (sl2x1)	3.06 3.06 <sup>66</sup>	4.92 4.85 <sup>66</sup>	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/2); C(1/3,2/3,1/4).	Ti(0.014); Ti(0.486); C(1/4).
Ti <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (tetraone)	3.61	4.28	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/2); C(2/3,1/3,7/8); C(2/3,1/3,5/8).	Ti(0); Ti(1/2); C(0); C(1/2);
Ti <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (tetratwo)	3.57	12.76	Ti(0,0,0); Ti(2/3, 1/3, 1/6); Ti(0,0,1/3); C(2/3,1/3,9/24); C(0,0,11/24); Ti(2/3, 1/3, 1/2); Ti(0,0,2/3); Ti(2/3, 1/3, 5/6); C(0,0,21/24); C(2/3,1/3,23/24).	Ti(-0.003); Ti(1/6); Ti(0.336); C(0.330); C(0.503); Ti(0.497); Ti(2/3); Ti(0.836); C(0.830); C(1.003).

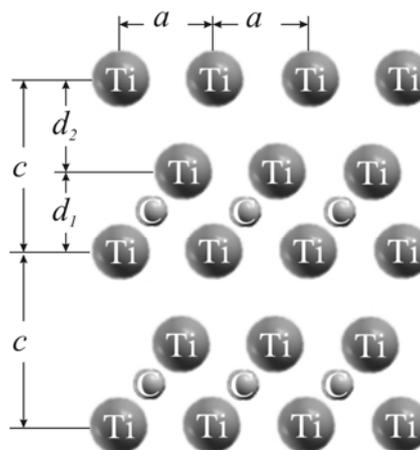
\*Так после релаксации меняется только последняя координата по оси z, то приводится только она

#### 4. Результаты расчетов полных энергий фаз Ti-C.

В таблице 6 представлены значения полных энергий  $E$  и  $\Delta E$ , рассчитанные по формуле (1).

**Таблица 6.** Энергетические характеристики фаз Ti-C (см. форм. (1))

Фаза	$E$ , Хартри	$\Delta E$ , эВ/ атом C
$\alpha$ -Ti <sub>2</sub>	-117.310	-
TiC(NaCl)	-64.4625	-0.06
TiC(SHP)	-64.4123	1.30
Ti <sub>2</sub> C <sub>4</sub> (Tetra)	-140.233	2.02
Ti <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (Octa)	-128.904	0.22
Ti <sub>2</sub> C(sl2x1)	-123.124	-0.23
Ti <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (tetraone)	-128.890	0.44
Ti <sub>6</sub> C <sub>4</sub> (tetratwo)	-375.031	0.82
Ti <sub>48</sub> C	-2821.25	0.00
Ti <sub>48</sub>	-2815.44	-



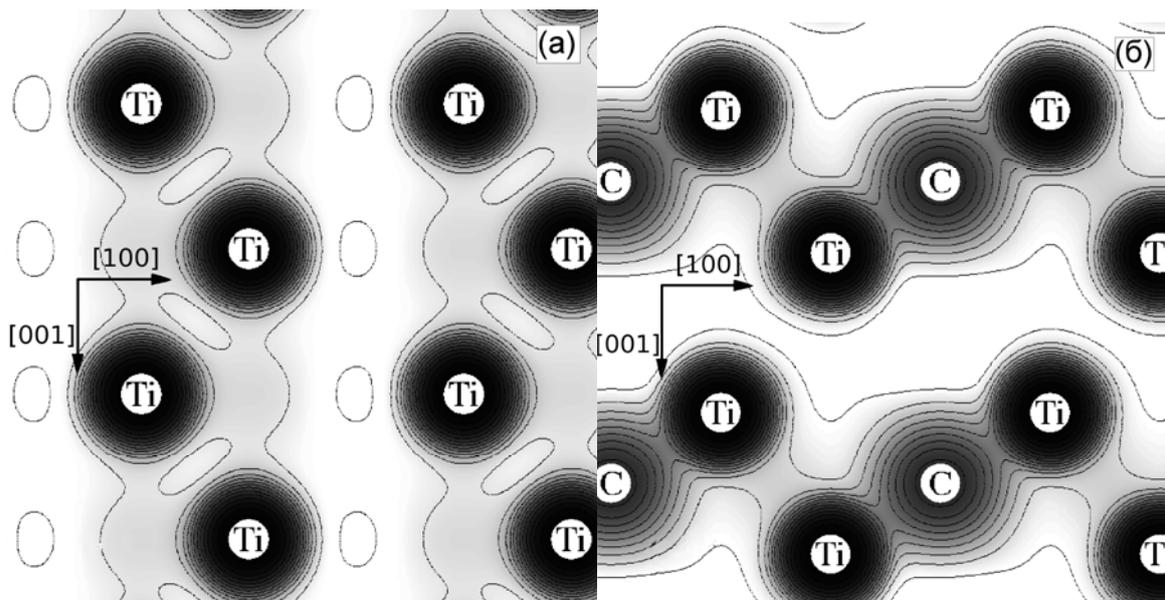
**Рис.2.** Плоскость (010) в структуре Ti<sub>2</sub>C(sl2x1)

Видно, что структуре  $Ti_2C(sl2x1)$  соответствует наименьшее значение  $\Delta E$  и энергия  $\Delta E$  атома углерода в этой структуре даже ниже таковой энергии в структуре каменной соли  $TiC(NaCl)$  на 0.17 эВ/атом. В таблице 7 приведены рассчитанные параметры и модули упругости ГПУ решетки  $Ti_2C$ , которая проиллюстрирована на рис.3. Из данных в таблице 7 видно, что в структуре  $Ti_2C(sl2x1)$  расстояние  $d_1$  между плоскостями (0001) титана, разделенными плоскостью атомов углерода (рис.2), равно 2.32 Å, а расстояние  $d_2$  между аналогичными плоскостями титана, не содержащими между собой атомы углерода, составляет 2.6 Å – существенно больше первого расстояния, несмотря на внедренные атомы

**Таблица 7.** Характеристики фаз  $Ti$  и  $Ti_2C(sl2x1)$

Фаза	$a$ , Å	$c$ , Å	$d_1$ , Å	$d_2$ , Å	$B$ , ГПа	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{13}$ , ГПа	$C_{33}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа
$\alpha$ -Ti	2.94	4.64	2.32	2.32	113	176	86	75.5	191	44.5
$Ti_2C(sl2x1)$	3.06	4.92	2.32	2.6	133.5	328	57.5	44	253	27

углерода в первом случае. Для сравнения, в структуре NaCl ближайшее расстояние между атомами титана и углерода составляет 2.17 Å, в то время как в структуре  $Ti_2C(sl2x1)$  это расстояние, равное 2.11 Å, ближе к рассчитанному нами равновесному межатомному расстоянию в двухатомной молекуле  $TiC$  1.60 Å. В чистом ГПУ титане расстояние между плоскостями (0001) составляет 2.32 Å, что совпадает с расстоянием  $d_1$  в  $Ti_2C(sl2x1)$  между плоскостями титана, разделенными плоскостью атомов углерода (рис. 2). При этом  $d_2$  больше аналогичного межплоскостного расстояния в чистом титане. Таким образом, характерной особенностью ГПУ решетки  $Ti_2C(sl2x1)$  является сильное взаимодействие атомов титана и углерода, которое приводит к притяжению плоскостей титана к плоскости углерода, компенсирующему растягивающее влияние примесей внедрения, и ослаблению взаимодействия между атомами титана в плоскостях, между которыми атомы углерода отсутствуют. В целом, внедрение углерода с образованием  $Ti_2C(sl2x1)$  приводит к дилатации ГПУ решетки титана (см. таблицу 7), однако для понимания ее физической природы простых соображений о появлении атомов внедрения недостаточно, а необходимо рассмотреть влияние углерода на формирование химической связи в  $Ti_2C(sl2x1)$ .



**Рис. 3.** Распределение зарядовой плотности электронов в плоскости (010), а- $\alpha$ -Ti, б- $Ti_2C(sl2x1)$

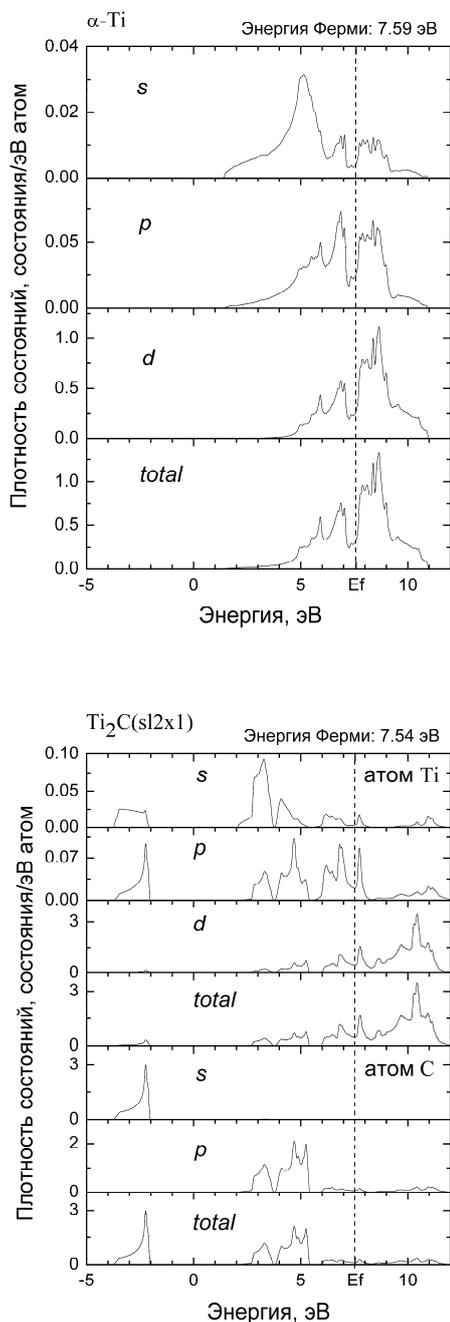
На рис. 3. показано полученное нами распределение зарядовой плотности в плоскости (010)  $Ti_2C$  в сопоставлении с таковой для ГПУ  $Ti$ . Выбранная плоскость содержит атомы титана и углерода из разных плоскостей типа (0001), что позволяет рассмотреть изменение характера связи между атомами титана в результате внедрения атомов углерода в каждую вторую область между плотноупакованными плоскостями. Из рис. 3 видно две основные характеристики этого изменения: 1) минимум между ближайшими атомами в ГПУ  $Ti$  сменяется локальным максимумом в  $Ti_2C$  для атомов  $Ti$ , разделяемых плоскостью атомов углерода; 2) уменьшение плотности в области между плоскостями атомов  $Ti$ , в которую атомы углерода не внедряются. На рис. 3б также виден направленный характер распределения плотности между соседними атомами титана и углерода. Отмеченные характеристики распределения плотности указывают не только на ковалентность образующейся химической связи  $Ti-C$ , но и на ее усиление, либо ослабевание между двумя группами пар атомов титана, приводящих к сохранению расстояния  $d_1$  и увеличению расстояния  $d_2$ , соответственно, по отношению к этим расстояниям в чистом ГПУ титане. Происхождение особенностей химической связи в  $Ti_2C$  можно увидеть из сопоставления рассчитанных парциальных плотностей электронных состояний  $Ti_2C$  и ГПУ  $Ti$ , которые приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что валентные  $s$  и  $p$  уровни углерода оказываются заполненными в  $Ti_2C$ . При этом они частично заполняются, благодаря перераспределению электронов  $Ti$  с высокоэнергетических уровней, что приводит к понижению уровня Ферми в сравнении с таковым в ГПУ  $Ti$  на 0.05 эВ. Это перераспределение обусловлено наличием четырех валентных электронов у атома углерода, в то время как все его валентные уровни ( $s$  и  $p$ ) находятся ниже уровня Ферми в  $Ti_2C$ . Перераспределение электронов с высоких уровней (преимущественно антисвязующих) на низкоэнергетические (преимущественно связующие) является механизмом увеличения энергии связи и усиления ковалентности связи в металлических системах, которым можно объяснить повышение направленности распределения зарядовой плотности, обсуждаемой выше. Образование химической связи  $Ti-C$  благодаря  $s-p-d$  гибридизации, инициированной  $p$  состояниями углерода, также видно из рис. 4 по пикам заполненных  $p$ -состояний углерода и соответствующим им пикам  $s$ ,  $p$  и  $d$  состояний титана в областях 3 и 5 эВ.

## 5. Обсуждение.

На установленной к настоящему времени фазовой диаграмме системы  $Ti-C$  [67, 68] присутствует только один стехиометрический карбид титана  $TiC$  со структурой каменной соли, в которой атомы титана образуют ГЦК решетку и атомы углерода заполняют все октаэдрические междоузлия в этой решетке. Это согласуется с результатами расчетов энергетических характеристик связи в модельных решетках  $Ti-C$  «из первых принципов» [69], среди которых в карбиде  $TiC$  обнаружилась максимальная энергия связи, в том числе большая, чем в рассматриваемой нами в данной работе решетке  $Ti_2C$ .

Отметим, что в работе [69] рассчитывалась энергия связи в системах  $Ti-C$  по отношению к энергии атомарного углерода в вакууме. Благодаря такому началу отчета энергии, в работе [69] фактически найден наиболее энергетически выгодный карбид титана, образующийся в атмосфере идеального газа из атомов углерода. В этом случае большое влияние на энергию связи имеет количество атомов углерода, приходящееся на один атом титана в карбиде, из-за большой энергии связи отдельного атома углерода с титаном, что объясняет энергетическую выгоду карбида  $TiC$  со структурой  $NaCl$ , в которой на каждый атом титана приходится атом углерода [69].

Если углерод находится в ГПУ титане в виде раствора (например, отмеченный выше сплав VT1-0 с малой концентрацией углерода), при образовании из него включений карбида в решетке ГПУ титана стехиометрия не играет определяющей роли в отличие от рассмотренного в предыдущем абзаце случая, поскольку основной выигрыш в энергии, обусловленный образованием связи Ti-C, уже получен при растворении углерода. Поэтому, какой карбид может образоваться выделением из раствора углерода – определяется деталями формирующихся химических связей. Обнаруженная нами энергетическая предпочтительность объединения атомов углерода из раствора в ГПУ решетку  $Ti_2C$  в сравнении с решеткой  $TiC(NaCl)$  (таблица 6) объясняется проигрышем в энергии, необходимым для преобразования решетки ГПУ Ti в решетку ГЦК Ti, составляющую основу карбида титана со структурой каменной соли. Кроме возможности образования по энергетическому критерию, для реализации фазы необходима механическая устойчивость ее решетки. Как следует из рассчитанных модулей упругости, приведенных в таблице 1, обсуждаемая ГПУ фаза  $Ti_2C$  удовлетворяют критериям устойчивости ГПУ решетки (формула (1)).



**Рис. 4.** Плотность электронных состояний  $\alpha$ -Ti и  $Ti_2C(sl2x1)$  для атома Ti и C

$Ti_2C$  и размеров ее включений, а также описание механических свойств решетки  $Ti_2C$ . Исследования в этом направлении проводятся.

## *Заключение*

В настоящее время расчеты физических свойств твердых тел «из первых принципов» стали доступными широкому кругу исследователей. Это связано с бурным развитием вычислительной техники и с появлением мощных, хорошо отлаженных и хорошо документированных программных комплексов. Уровень теории и ее реализация в современных пакетах позволяет получать результаты, которые совпадают с экспериментом, в пределах 1-10%. Результаты компьютерного моделирования носят предсказательный характер и во многих случаях позволяют значительно сократить количество экспериментальных исследований, которые требуют использования дорогостоящего оборудования. Особенность «первопринципных расчетов» заключается в описании вещества на атомном уровне, с учетом всех квантовых эффектов. Это особенно актуально при изучении наноматериалов, так как структурные элементы, обуславливающие улучшение характеристик могут содержать всего несколько сотен атомов. Одним из таких примеров является рассмотренный в данной работе наноструктурированный титан, который может стабилизироваться включениями  $Ti_2C$ . Размер таких включений не установлен, но он настолько мал, что их структура не может быть установлена с помощью лучших просвечивающих микроскопов. Зато данная задача эффективно решается методами компьютерного моделирования. Необходимо повторить, что наноструктурированный титан является очень перспективным материалом благодаря высоким прочностным свойствам, низкой удельной массе, высочайшей коррозионной стойкости и непревзойденной биосовместимости. Однако, не смотря на все достоинства, остается проблема неустойчивости наноструктурного состояния. Установленные в нашей работе параметры решетки, модули упругости и характеристики химической связи предсказываемой фазы  $Ti_2C$  с ГПУ решеткой могут быть использованы для экспериментального изучения нанофазных включений в сплаве титана ВТ1-0 и целенаправленного использования этой фазы для стабилизации чистого  $\alpha$  титана и сплавов на его основе методами термо-механической обработки.

В работе выполнена проверка используемого метода PAW, GGA. В частности рассчитаны модули упругости нескольких кристаллических структур чистого титана. Сравнение результатов с экспериментальными данными показало хорошее согласие. В рамках основной задачи определена полная энергия нескольких структур карбида титана и равновесные параметры решеток. Расчеты выполнены с помощью программного пакета «Abinit» в рамках функционала зарядовой плотности с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн. Сравнение фаз Ti-C по энергиям, основанное на рассмотрении физических процессов, происходящих в ГПУ титане, показало существование когерентной фазы  $Ti_2C$  энергетически более выгодной, чем карбид со структурой NaCl.

Работа выполнена по циклу публикаций с участием автора [70-72]

## Список литературы

1. Sevan, Vardan (2006-09-23). "Rosoboronexport controls titanium in Russia". Sevanco Strategic Consulting. Retrieved 2006-12-26.
2. Matthew J. Donachie, Jr. (1988). TITANIUM: A Technical Guide. Metals Park, OH: ASM International. p. 11. ISBN 0871703092.
3. Barksdale 1968, p. 738
4. Casillas, N.; Charlebois, S.; Smyrl, W. H.; White, H. S. (1994). "Pitting Corrosion of Titanium". J. Electrochem. Soc. 141 (3): 636–642. doi:10.1149/1.2054783
5. Emsley 2001, p. 453
6. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen: Titanium in Medicine (Springer-Verlag)
7. R.Z. Valiev: Nature Mater. Vol. 3 (2004), p. 511.
8. V.V. Stolyarov, V.V. Latysh, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2000), p. 367-372.
9. U.S Patent No. 6,399,215, MKI7 C22C14/00; C22F001/18, Ultrafine-grained titanium
10. V.V. Latysh et al in: Ultrafine Grained Materials IV , eds., Zhu, Y. et al TMS, Warrendale,PA (2006), p.277.
11. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee: Scripta Mater. Vol. 49 No. 7 (2003), p. 669.
12. C. Yao, E.B. Slamovich, J. Qazi, H.J. Rack, T.J. Webster: Ceramic Trans. Vol. 159 (2005),p.239.
13. R. Z. Valiev, I.P. Semenova, E. Jakushina, // Materials Science Forum Vols. 584-586 (2008) pp 49-54
14. J. Lu1, S. Choudhary, K. M. Haberstroh// 2006 National Biotechnology Conference
15. E.D. Tabachnicova// Rev. Adv. Mater. Sci. 10 (2005) 229-234
16. V. V. Stolyarov // Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 2, pp. 13 – 16, February, 2007
17. W.A. Soer, J.Th.M. De Hosson, A.M. Minor, E.A. Stach. Acta Mater. 52, 5783 (2004).
18. G.J. Fan, L.F. Fu, D.C. Qiao, H. Choo, P.K. Liaw, Scripta Mater. 54, 2137 (2006).
19. G.J. Fan, L.F. Fu, H. Choo, P.K. Liaw, N.D. Browning. Acta Mater. 54, 4781 (2006).
20. G.J. Fan, Y.D. Wang, L.F. Fu, H. Choo, P.K. Liaw, Y. Ren, N.D. Browning. Appl. Phys. Lett. 88, 171 914 (2006).
21. G.J. Fan, L.F. Fu, Y.D. Wang, Y. Ren, H. Choo, P.K. Liaw, G.Y. Wang, N.D. Browning. Appl. Phys. Lett. 89, 101918 (2006).
22. Ю.Р. Колобов. // Сборник лекций 1-й школы «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии. Наноматериалы». М., «Роснано», 2008, с. 235-255.
23. Л.С. Бушнев, Л.В. Чернова, Н.В. Гирсова. // Физика металлов и металловедение.– 2001.–Т. 92.–№ 3.–с. 44-51
24. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>
25. <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep>
26. <http://www.abinit.org>
27. <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta>
28. <http://www.democritos.it/scientific.php>
29. <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhimd>
30. [http://www.fysik.dtu.dk/CAMP/CAMPOS\\_welcome.Html](http://www.fysik.dtu.dk/CAMP/CAMPOS_welcome.Html)
31. <http://www.pwscf.org>
32. <http://www.wien2k.at>
33. <http://www.fplo.de>
34. <http://www.uwm.edu/weinert/flair.html>
35. <http://dft.physics.cornell.edu/>

36. [http://physics.njit.edu/mindlab/MaterialsResearch/Scientific/Index lmtart.htm](http://physics.njit.edu/mindlab/MaterialsResearch/Scientific/Index%20lmtart.htm)
37. Gonze, X., Beuken, J., M., Caracas, et al., *Comp. Mat. Sci.* 25, 478-492, 2002.
38. Gonze, X., Rignanese, G.-M., Verstraete, et al.D.C., *Zeit. Kristallogr* 220, 558-562, 2005
39. Hohenberg P, Kohn W, *Phys. Rev.* 136 864 (1964)
40. Kohn W, Sham L, *Phys. Rev.* 140 1133 (1965)
41. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
42. R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson. // *Phys. Rev. B.*—1996.—V. 53.—P. 3072-3079
43. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 12 (1976)
44. M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40, 3616 (1989)
45. P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen. // *Phys. Rev. B.*—1994.—V. 49.—P. 16223-16233
46. A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss *Phys. Rev. B* 65, 092106 (2002)
47. F.E. Wawner, Jr. and K.R. Lawless, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 588 (1969)
48. A.A. Saleh, V. Shutthanandan, and R.J. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1982 (1993) ; *Phys. Rev. B* 49, 4908 (1994).
49. A.F. Jankowski and M.A. Wall, *J. Mater. Res.* 9, 31 (1994).
50. S.K. Kim, F. Jona, and P.M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* 8,25 (1996).
51. P.M. Marcus and F. Jona, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 6241(1997).
52. A.A. Saleh, V. Shutthanandan, N.R. Shivaparan//*Phys. Rev. B* 56, 9841 (1997).
53. Y. Sugawara, N. Shibata, S. Hara, and Y. Ikuhara, *J. Mater. Res.* 15, 2121 (2000).
54. A. R. Kutzar, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 35, 91 (1982) [*JETP*] *Lett.* 35, 108(1982).
55. S. K, Sikka, Y, K. Vohra, and R, Chidambaram, *Prog. Mater, Sci.* 27, 245(1982)
56. J. C. Jamieson, *Science* 140, 72 (1963); A. Jayaraman, // *Phys. Rev.* 131, 644 (1963).
57. H. Xia, G. Parthasarathy, H. Luo//*Phys. Rev. B* 42, 6736 (1990);
58. R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, // *Phys. Rev. B.*—2008.—V. 78.—054121
59. C. Bercegeay and S. Bernard, *Phys. Rev. B* 72, 214101(2005)
60. P. Blaha and K. Schwarz, *Int. J. Quantum Chem.* 23, 1535(1983)
61. P. Blaha, J. Redinger, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 31, 2316(1985)
62. W. A. Harrison and G. K. Straub, *Phys. Rev. B* 36, 2695(1987)
63. P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel//*Phys. Rev. B* 33, 812 (1986).
64. J. Redinger, R. Eibler, P. Herzig// *J. Phys. Chem.* 46, 383 (1985); 47, 387 (1986).
65. T. W. Barbee, Jr. and J. H. Underwood// *Opt. Commun.* 48, 161 (1983)
66. D.L. Price and B.R Cooper. // *Phys. Rev. B.*—1989.—V. 39.—8
67. С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. // М.: *Металлургия.* 1987. 216 с
68. В.Н.Липатников, А.И.Гусев. // *Письма в ЖЭТФ.*—1999.—Т.69.—вып.9.—с.631-637
69. E. S. Fisher and C. J. Renken, *Phys. Rev.* 135, A482 1964
70. Д. А. Аксенов, А. Г. Липницкий «Расчеты электронной структуры и модулей упругости кристаллических решеток титана из первых принципов» //Сборник материалов Всероссийской школы-семинара молодых ученых и преподавателей «Функциональные и конструкционные наноматериалы» //Белгород.: 2008
71. Д. А. Аксенов, А. Г. Липницкий, Ю. Р. Колобов «Расчеты модулей упругости и энергий фаз Ti-C «из первых принципов», Сборник тезисов докладов II ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» //М.: МИФИ, 2009. 492 с.
72. А. Г. Липницкий, Д. А. Аксенов, Ю. Р. Колобов «Расчет «из первых принципов» характеристик ГПУ фазы системы Ti-C в  $\alpha$  титане» //Известия вузов. Физика., 2009, № 11 (в печати)