

ОБЗОРЫ

УДК 541.16

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ, ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И СВОЙСТВ ТРОЙНОГО СИЛИКОКАРБИДА Ti_3SiC_2

© 2011 Н.И. Медведева, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский*

Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 19 августа 2010 г.

С доработки — 26 ноября 2010 г.

Слоистые тройные карбиды и нитриды d - и p -элементов проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Это определяет их высокий технологический потенциал для использования в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий, материалов для датчиков, электрических контактов, а также привлекает внимание к детальному исследованию природы их свойств. Наряду со значительными достижениями в области синтеза, изучения функциональных характеристик и решения проблем материаловедения большие успехи в описании и прогнозе фундаментальных физико-химических свойств в последние годы достигнуты с использованием первопринципных (*ab initio*) методов. На примере силикокарбида титана Ti_3SiC_2 — прототипа семейства МАХ фаз — рассмотрены возможности современных *ab initio* методов для анализа и прогноза структурных, когезионных, механических свойств, эффектов нестехиометрии и допирования, описания электронных характеристик и особенностей химической связи в нанолaminaтах. Обобщены сведения по квантово-химическим исследованиям поверхностных состояний Ti_3SiC_2 , а также его гипотетическим нанотубулярным формам.

Ключевые слова: электронная структура, квантово-химическое моделирование, тройные слоистые соединения $M_{n+1}AX_n$, силикокарбид титана.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений формальной стехиометрии $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M — переходный d -металл; A — p -элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X — углерод или азот. Первые сообщения о синтезе МАХ фаз содержатся в работах Новотного и др. [1–5], выполненных в 60-х годах прошлого века. В числе прочих, в 1967 г. был синтезирован [6] тройной силикокарбид Ti_3SiC_2 — фаза, ставшая в последующем прототипом всего семейства и наиболее изученная к настоящему времени. Особое внимание на МАХ фазы и, в частности, на Ti_3SiC_2 , было обращено после открытия, что силикокарбид титана является аномально мягким материалом в сравнении с TiC , а его твердость характеризуется сильной анизотропией [7–9].

Начатые в середине 1990 г. интенсивные работы по исследованию физико-химических свойств МАХ фаз привели к выводу, что они являются уникальным классом слоистых материалов, сочетающих химические, физические, электрические и механические свойства, присущие как металлам, так и керамике [10]. Так, подобно металлам, МАХ фазы имеют хорошую тепло- и электропроводность и при этом, подобно керамике, являются тугоплавкими, имеют малую плотность, стойки к окислению и коррозии. В настоящее время МАХ фазы привлекают повышенный интерес как перспективные материалы полифункциональной высокотемпературной керамики, защитных покрытий, датчиков, электрических контактов для катализа и так далее.

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

MAX

Be												B	C	N	O	F
Mg												Al	Si	P	S	Cl
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

Рис. 1. Периодическая таблица элементов, образующих наноламинаты общего состава $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где М — переходный d -металл; А — p -элемент (Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X — углерод или азот

Текущий этап экспериментальных исследований МАХ фаз отмечен развитием методов синтеза этих соединений, в том числе в пленочном и нанокристаллическом состояниях, а также открытием новых фаз [11—13]. Например, относительно недавно методом магнетронного напыления синтезированы (в пленочном состоянии) [14, 15] новые фазы Ti_4SiC_3 и Ti_4GeC_3 , а также ряд других [13]. Отметим, что в настоящее время семейство насчитывает более 60 соединений [13], включающих в качестве компонентов многие d - и p -элементы (рис. 1). Кроме того, сейчас продолжают детальные исследования функциональных свойств МАХ фаз (в частности, эффектов допирования, нестехиометрии, полиморфизма, трибологических, механических, недавно открытых [16, 17] сверхпроводящих свойств и т.д.), а также дальнейшие поиски перспективных областей технологического использования данных материалов [13].

Важной составной частью общих исследований МАХ фаз, непосредственно связанной с экспериментальными задачами, являются работы по моделированию свойств и прогнозу новых соединений современными *ab initio* методами. Например, теоретическое предсказание [18] возможности существования новой фазы Ti_4SiC_3 привлекло большое внимание исследователей и увенчалось успешным синтезом этого материала. И наоборот, экспериментальное обнаружение сверхпроводящего перехода в ряде МАХ фаз [16, 17] определило постановку серии теоретических работ по выяснению фундаментальной природы этого явления [19—23]. Теоретические исследования электронной структуры и свойств Ti_3SiC_2 и родственных материалов с привлечением *ab initio* методов были начаты авторами [24—29] в середине 90-х годов и интенсивно продолжают в настоящее время.

В настоящем обзоре на примере силикокарбида титана Ti_3SiC_2 , имеющего уникальные механические свойства (высокую прочность на сжатие, ультранизкий коэффициент трения, устойчивость к разрушению) и являющимся типичным и наиболее изученным представителем семейства МАХ фаз, продемонстрированы возможности современных *ab initio* методов для анализа и прогноза структурных, когезионных, механических свойств, эффектов нестехиометрии и допирования, описания электронных характеристик и особенностей химической связи. Обобщены сведения по квантово-химическим исследованиям поверхностных состояний Ti_3SiC_2 , а также его гипотетическим нанотубулярным формам. Отметим, что подавляющее большинство обсуждаемых далее результатов получено с использованием современных *ab initio* методов FLAPW, VASP и CASTEP, формализм которых изложен в [30—34].

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СВОЙСТВА Ti_3SiC_2 И РОДСТВЕННЫХ МАХ ФАЗ

Слоистый силикокарбид титана Ti_3SiC_2 имеет гексагональную структуру (пространственная группа $P63/mmc$, $Z = 2$), которая составлена из чередующихся блоков карбида титана [TiC] и плоских сеток атомов кремния $\dots Si/[TiC]/Si/[TiC]/Si\dots$ (рис. 2). В свою очередь, блоки [TiC] содержат два слоя соединенных ребрами Ti_6C октаэдров, соседствующих с атомарными сетками атомов Si, и структуру Ti_3SiC_2 часто описывают [6, 10, 11—13] так же как периодическую укладку (вдоль оси z) гексагональных слоев $Si-Ti2-C-Ti1-C-Ti2$. В структуре Ti_3SiC_2

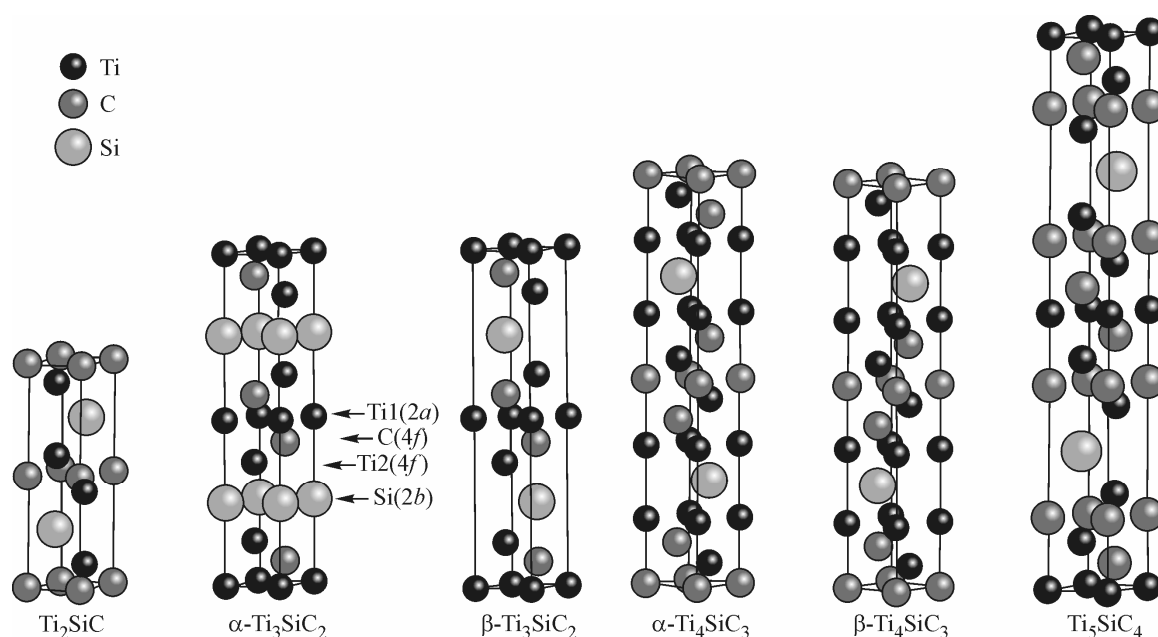


Рис. 2. Кристаллические структуры наноламинатов $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$ и 4) [35].
Для $\alpha-Ti_3SiC_2$ обозначены кристаллографические позиции атомов, а также позиции неэквивалентных атомов титана (Ti1 и Ti2, см. текст)

присутствует два неэквивалентных типа атомов Ti (обозначаемых обычно как Ti1 и Ti2), которые занимают кристаллографические позиции $2a$ и $4f$ соответственно (табл. 1). Атомы Ti1 окружены углеродными атомами, в то время как в окружении атомов Ti2 присутствуют атомы как углерода, так и кремния. Структура Ti_3SiC_2 характеризуется параметрами решетки a и c и внутренними координатами z_{Ti} и z_C . Экспериментально определенные параметры решетки Ti_3SiC_2 составляют $a = 3,068$ и $c = 17,669 \text{ \AA}$, внутренние координаты $z_{Ti} = 0,135$ и $z_C = 0,567$ [11—13]. Ряд других основных физико-химических параметров Ti_3SiC_2 представлен в табл. 2.

Для расчета электронных свойств основного состояния Ti_3SiC_2 на первом этапе определяют устойчивую атомную конфигурацию кристалла. В многочисленных теоретических работах [36—41] равновесную структуру определяли оптимизацией параметров кристаллической решетки с одновременной релаксацией внутренних координат (табл. 3). Сравнение с эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические позиции и атомные координаты для гексагонального $\alpha-Ti_3SiC_2$ (пр. гр. $P63/mmc$)

Атом	Позиция	Координата		
		x	y	z
Ti1	$2a$	0	0	0
Ti2	$4f$	$1/3$	$3/2$	z_{Ti}
Si	$2b$	0	0	$1/4$
C	$4f$	$1/3$	$2/3$	z_C

Т а б л и ц а 2

Некоторые физико-химические свойства наноламината Ti_3SiC_2 [11] в сравнении с бинарным карбидом титана TiC [43]

Параметр	Ti_3SiC_2	TiC
Плотность, $г/см^3$	4,4—4,5	4,91
Модуль сжатия B , ГПа	185—206	240—390
Модуль сдвига G , ГПа	139—142	186
Модуль Юнга Y , ГПа	333—339	410—510
Отношение Пуассона	0,20	0,191
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	4,0	28—35
Температура Дебая Θ , К	670	614
Теплопроводность, Вт/м·К	37	21
Коэффициент термического расширения, K^{-1}	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	110	33,8

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные параметры решетки (*a* и *c*, Å), внутренние координаты (*z*_{Ti}, *z*_C) и объемные модули упругости (*B*, ГПа) для Ti₃SiC₂ в сравнении с экспериментальными данными

<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>z</i> _{Ti}	<i>z</i> _C	<i>B</i>	Ссылка	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>z</i> _{Ti}	<i>z</i> _C	<i>B</i>	Ссылка
3,0563	17,6604	5,78	0,1366	0,5728	195	[36]	3,0705	17,6707	5,77	0,1370	0,5741	202	[40]
3,0615	17,6094	5,75	—	—	184	[37]	3,076	17,713	5,76	—	—	—	[41]
—	—	5,77	0,135	0,572	225	[38]	3,0705	17,699	5,76	0,1370	0,5742	—	[6]
3,0603	17,6707	5,77	0,1342	0,5720	—	[39]	3,0665	17,671	5,78	—	—	—	[10]

* Расчеты методами CASTEP [36, 37, 40], FLMTO [38], FLAPW-GGA [39] в сравнении с экспериментом [6, 10].

Т а б л и ц а 4

Константы упругости *C*_{*ij*}, ГПа, коэффициенты упругой анизотропии *A*, модули упругости *B*, ГПа, модули сдвига *G*, ГПа, и модули Юнга *Y*, ГПа, для полиморфных α и β модификаций Ti₃SiC₂ [37]

Полиморф	<i>C</i> ₁₁	<i>C</i> ₁₂	<i>C</i> ₁₃	<i>C</i> ₃₃	<i>C</i> ₄₄	<i>C</i> ₆₆	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>Y</i>
α	355	96	103	347	160	130	1,26	184	140	300—311
β	375	85	74	361	121	145	0,83	175	136	337—345

тальными данными (см. табл. 3) показывает, что неэмпирические методы воспроизводят параметры решетки и координаты атомов с высокой точностью.

Расчеты зависимости полной энергии от объема *E(V)* позволяют также найти модуль всестороннего сжатия *B*. Из данных табл. 2 видно, что модуль сжатия Ti₃SiC₂ невелик (*B* ~ 190—220 ГПа) и много меньше, чем для бинарного TiC (~ 410—510 ГПа) [43]. Причины этого можно понять с учетом анизотропии (сосуществование сильных связей Ti—C и слабых Ti—Si) межатомных взаимодействий в кристалле Ti₃SiC₂, см. также ниже. С другой стороны, расчеты величины *B* для серии изоструктурных соединений M₃SiC₂ и соответствующих бинарных карбидов MC [44] демонстрируют (рис. 3) их прямую зависимость, из анализа которой следует, что изменение модулей упругости в ряду M₃SiC₂ определяется карбидными блоками [MC].

Другим способом теоретических оценок модуля всестороннего сжатия *B* (как и ряда других макроскопических параметров, характеризующих упругое поведение) является их расчет с использованием констант упругости *C*_{*ij*}. Как известно [45], константы *C*_{*ij*} описывают сопротивление кристалла внешнему напряжению, а их расчет проводят [46, 47] разложением в ряд Тейлора полной энергии кристалла *E(V, α)* по малой величине деформации α. Для гексагональных кристаллов [48] число компонентов тензора констант упругости уменьшается до пяти: *C*₁₁, *C*₁₂, *C*₁₃, *C*₃₃ и *C*₄₄, величины которых, согласно расчетам [37], приводятся в табл. 4. Видно, что для Ti₃SiC₂ все константы *C*_{*ij*} положительные и удовлетворяют известным [49] критериям механически стабильных гексагональных кристаллов: *C*₁₁ > 0; *C*₄₄ > 0; *C*₁₁—*C*₁₂ > 0; (*C*₁₁ + 2*C*₁₂)·*C*₃₃ — 2*C*₁₃² > 0.

Величины *C*_{*ij*} позволяют вычислить модули сжатия *B* и сдвига *G*. Обычно такие расчеты проводят с исполь-

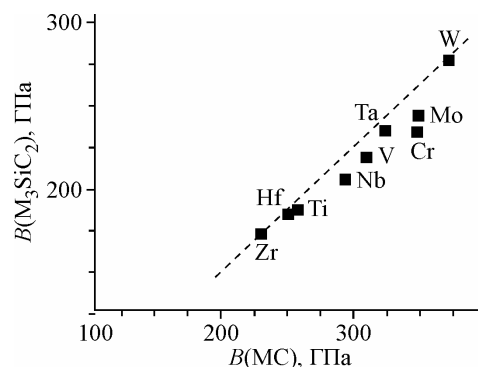


Рис. 3. Корреляция между модулями всестороннего сжатия *B* наноламинатов M₃SiC₂ и соответствующих бинарных карбидов MC [44]

зованием приближений Войгта [50] и (или) Реусса [51]. Для оценок упругих модулей поликристаллических материалов, представляющих собой агрегированную смесь микрочастиц со случайной взаимной ориентацией, используют процедуру усреднения величин, получаемых по схемам Войгта и Реусса. Для этой цели часто применяют аппроксимацию Войгта—Реусса—Хилла [52] (VRH), модули Юнга (Y) и отношение Пуассона (ν), которые определяются как $Y = 9BG/(3B + G)$ и $\nu = (3B - 2G)/\{2(3B + G)\}$.

Расчитанные величины модулей, приведенные в табл. 4, позволяют сделать следующие выводы. Поскольку для Ti_3SiC_2 $B > G$, то фактором, лимитирующим механическую устойчивость данного кристалла, будет являться модуль сдвига. В соответствии с известным полуэмпирическим критерием [52, 53], материал относится к пластичным, если отношение $G/B < 0,5$, в противном случае материал будет хрупким. Согласно расчетам [37], для Ti_3SiC_2 $G/B = 0,76$, следовательно, эта фаза должна быть хрупким материалом, см. также далее.

Другим важным материаловедческим параметром является упругая анизотропия кристаллов, которая может быть ответственна за развитие микротрещин в материале [54, 55]. Предложен ряд способов оценки упругой анизотропии, в частности с использованием упомянутых констант C_{ij} . Так, упругую анизотропию сдвига гексагональных кристаллов описывают [56, 57] фактором $A = C_{44}/C_{66}$, который для идеально изотропного кристалла равен единице. Согласно расчетам [37], для Ti_3SiC_2 $A = 1,23$, т.е. эта фаза является упругоанизотропным материалом. Еще одним параметром анизотропии, который может быть оценен с использованием констант C_{ij} , является отношение между величинами линейного сжатия гексагонального кристалла по осям c и a : $k_c/k_a = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13})/(C_{33} - C_{13})$ [58]. Из данных табл. 4 следует, что $k_c/k_a \sim 1,004$, т.е. сжатие кристалла по оси c несколько больше, чем по оси a . Ряд других важных механических характеристик наноламината Ti_3SiC_2 , связанных с процессами разрушения и пластической деформации, будет рассмотрен в следующем разделе. Отметим, что рассчитанные модули упругости (см. табл. 4) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями (см. табл. 2).

Обсудим электронные свойства Ti_3SiC_2 . На рис. 4 приводятся энергетические зоны Ti_3SiC_2 вдоль наиболее симметричных направлений зоны Бриллюэна (ЗБ) гексагональной решетки [39, 59]. На рис. 5 представлены полная и парциальные плотности состояний Ti_3SiC_2 . Видно, что зоны валентных состояний образуют две основные группы. Низкоэнергетические зоны со-

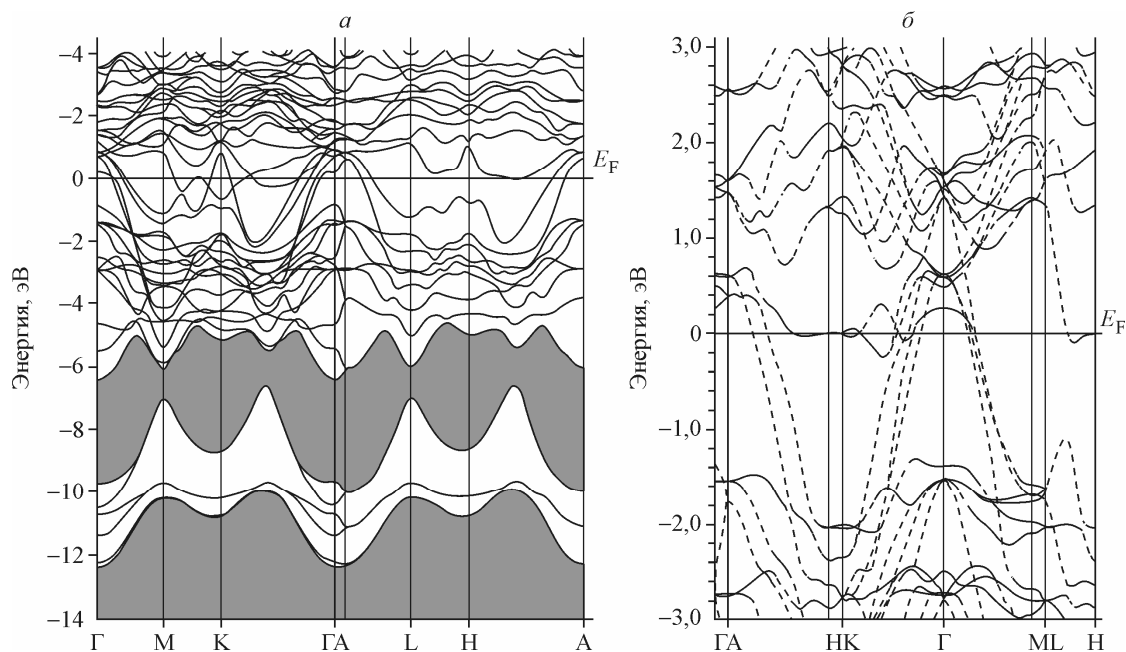


Рис. 4. Энергетические зоны Ti_3SiC_2 [59] (а) и энергетические зоны вблизи уровня Ферми [39] (б)

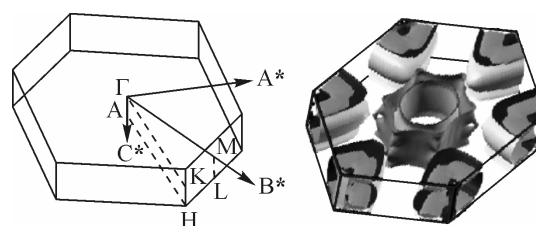
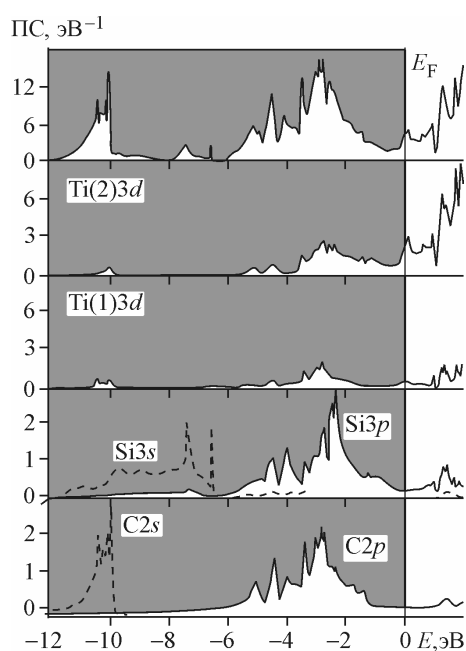


Рис. 5 (слева). Полная (вверху) и парциальные плотности состояний Ti_3SiC_2 [59]

Рис. 6 (справа). Зона Бриллюэна и поверхность Ферми Ti_3SiC_2 [39]

ставлены в основном s -состояниями углерода и кремния с небольшой примесью $\text{Ti}3d$ -состояний. Эти зоны отделены от верхней заполненной группы зон непрямой запрещенной щелью. Потолок валентной полосы составлен гибридованными $\text{Ti}3d$ -, $\text{Si}3p$ - и $\text{C}2p$ -состояниями (см. рис. 5).

Энергетические зоны пересекают уровень Ферми (E_F , вдоль направлений $\text{K}-\Gamma$ и $\Gamma-\text{M}$, см. рис. 4), обеспечивая ненулевую ПС на уровне Ферми ($N(E_F) \sim 4,8-4,9$ состояний/эВ на элементарную ячейку [37, 39]), т.е. металлоподобный тип проводимости. Энергетические зоны вблизи E_F существенно анизотропны [36] (часть из них имеют очень малые дисперсии k -векторов вдоль направлений $\Gamma-\text{A}$, $\text{H}-\text{K}$, $\text{M}-\text{L}$ и $\text{L}-\text{H}$, см. рис. 4). Это позволяет сделать вывод, что проводимость в монокристалле Ti_3SiC_2 также должна быть анизотропной. Зона Бриллюэна и поверхность Ферми для Ti_3SiC_2 [39] приведены на рис. 6. Поверхность Ферми состоит из электронных и дырочных карманов цилиндрической и призматической топологии, направленных вдоль оси c и расположенных в центре ЗБ (около Γ точки), а также в углах ЗБ. Рассчитанная электронная структура вблизи уровня Ферми убедительно показывает, что проводимость в Ti_3SiC_2 обусловлена двумя типами носителей — электронами и дырками, которые дают существенный вклад в $N(E_F)$. Следует отметить, что рассчитанное значение $N(E_F)$ находится в хорошем соответствии с экспериментальными оценками на основе измерений электропроводности и низкотемпературной теплоемкости [10].

Описание межатомных взаимодействий в Ti_3SiC_2 можно начать с простой картины для ионного кристалла, где рассматриваются стандартные степени окисления атомов Ti^{4+} , C^{4-} и Si^{4-} . Согласно этой модели, кристалл Ti_3SiC_2 можно представить состоящим из положительно заряженных карбидных блоков $[\text{TiC}]^{4+}$, разделенных отрицательно заряженными атомными сетками Si^{4-} . Однако численные расчеты эффективных зарядов атомов [59] свидетельствуют, что эти величины весьма незначительны, а основные эффекты межатомного связывания обусловлены ковалентными связями за счет гибридизации d -состояний Ti и p -состояний металлоидов. Действительно, распределения ПС (см. рис. 4) демонстрируют эффекты сильной гибридизации для $\text{Ti}3d$ -, $\text{Si}3p$ - и $\text{C}2p$ -состояний, т.е. образование ковалентных связей $\text{Ti}-\text{C}$ и $\text{Ti}-\text{Si}$. В результате межатомное взаимодействие в карбидных блоках $[\text{TiC}]$, составленных Ti_6C октаэдрами, имеет смешанный ковалентно-ионно-металлический тип — за счет гибридизации $\text{C}2p$ - и $\text{Ti}3d$ -состояний, частичному переносу заряда от атомов $\text{Ti}1$, $\text{Ti}2$ к атомам C и Si (оценочные значения атомных эффективных зарядов $\text{Ti}1 = +0,641e$, $\text{Ti}2 = +0,614e$, $\text{Si} = -0,304e$ и $\text{C} = -0,384e$) и $dd-\pi$ -перекрыванию делокализованных состояний Ti [37, 38, 59—69]. Подчеркнем, что хи-

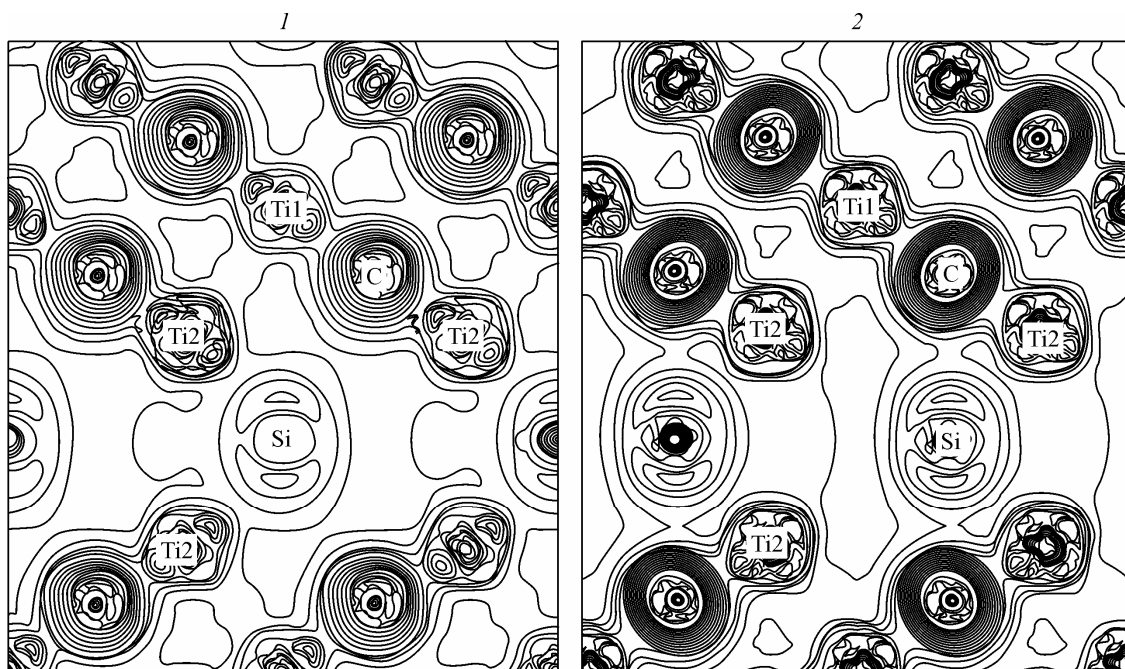


Рис. 7. Распределение зарядовой плотности валентных состояний для α (1) и β (2) полиморфов Ti_3SiC_2 [37]

мическая связь в Ti_3SiC_2 оказывается сильно анизотропной (рис. 7), отчетливо видны различия в распределении зарядовой плотности в слоях атомов Ti1 и Ti2 и их различная роль в химическом связывании. В цепи $\text{Ti2}-\text{C}-\text{Ti1}-\text{C}-\text{Ti2}-\text{Si}$ межатомное расстояние между Ti1, Ti2 и C равно $2,13 \text{ \AA}$, а между Ti2 и Si — $2,67 \text{ \AA}$. Связь между Ti1 и углеродом сильнее, чем между Ti2 и кремнием. Анализ химической связи может быть выполнен также с привлечением величин заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО) (рис. 8). ЗПКО является функцией, принимающей положительные значения для связывающих состояний и отрицательные — для антисвязывающих. Степень ковалентного связывания определяется площадью под кривой ЗПКО [62]. Из рис. 8 видно, что связи $\text{Ti}3d-\text{C}2p$ в целом значительно сильнее, чем связи $\text{Ti}3d-\text{Si}3p$, в свою очередь, связи $\text{Ti2}-\text{C}$ сильнее, чем связи $\text{Ti1}-\text{C}$.

Отметим, что электронные спектры для Ti_3SiC_2 были также исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской эмиссионной спектроскопии [59, 62, 63], полученные результаты хорошо согласуются с расчетными данными.

В последнее время было уделено внимание теоретическим исследованиям фазовой стабильности и полиморфизма Ti_3SiC_2 при высоких давлениях [37, 62—67]. Рис. 9 демонстрирует

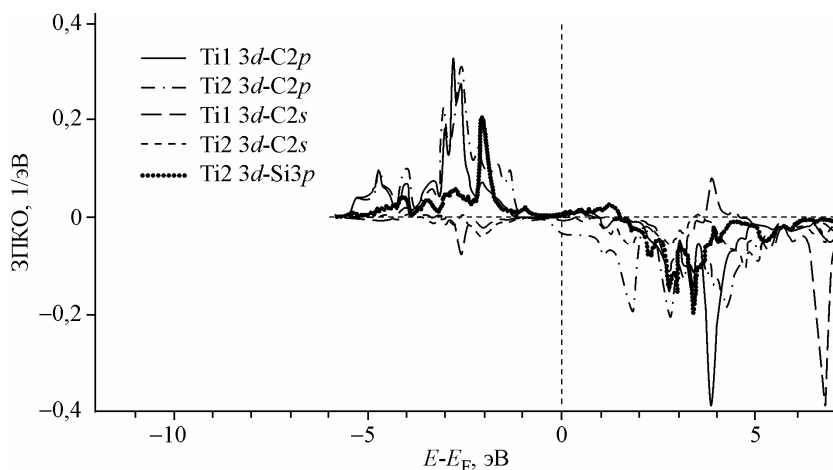


Рис. 8. Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей для парных связей в Ti_3SiC_2 [62]

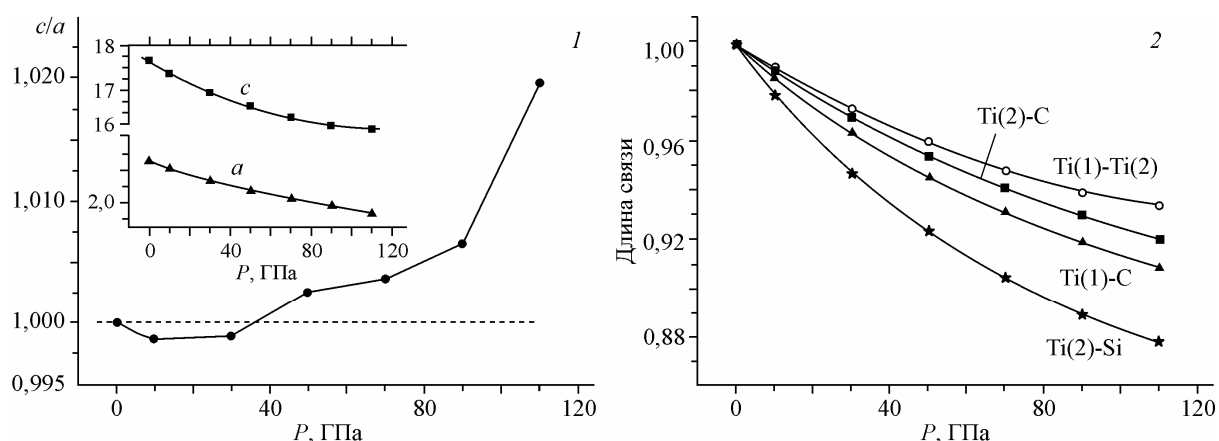


Рис. 9. Зависимость от внешнего давления параметров решетки (a , c , Å) и отношения c/a (1) и парных связей в кристалле Ti_3SiC_2 (2) [67]

изменение параметров решетки и отношения c/a в зависимости от внешнего давления P [67]. Видно, что параметр a с ростом P уменьшается почти линейно — в отличие от параметра c , который демонстрирует квадратичный тип зависимости. При приложении давления отношение c/a сначала уменьшается (до $P < 43$ ГПа) и становится меньше, чем равновесное значение, а при дальнейшем росте P монотонно возрастает. Изменение длин отдельных связей под давлением оказывается различным для различных типов связи (см. рис. 9). Эти данные указывают, что связь Ti2—Si является наиболее легко сжимаемой связью [66]. Параметры электронной структуры Ti_3SiC_2 также меняются в зависимости от P . В частности, значение $N(E_F)$ быстро уменьшается с ростом давления от нуля до $P \sim 50$ ГПа, затем остается практически постоянным. Следовательно, электропроводность наноламината при его барической обработке будет уменьшаться, что и зафиксировано в экспериментах [36, 66].

Фазовая устойчивость Ti_3SiC_2 при высоком давлении и фазовый переход из α - в β -фазу (в которой атомы Si размещаются в кристаллографических позициях $2d$ ($2/3, 1/3, 1/4$), см. рис. 2) также изучались *ab initio* методами [37, 64, 66]. Оценки показали, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ будет проходить при $P \sim 380$ — 400 ГПа. Этот фазовый переход сопровождается увеличением объема элементарной ячейки и отношения c/a . Полная энергия α -фазы в пересчете на ячейку ниже, чем для β -фазы, на 0,663 эВ, свидетельствуя о гораздо более высокой стабильности α - Ti_3SiC_2 относительно β - Ti_3SiC_2 . Распределение зарядовой плотности для α - Ti_3SiC_2 в сравнении с β - Ti_3SiC_2 (см. рис. 7) свидетельствует, что прочность ковалентной связи Ti2—Si для β -модификации уменьшается. Обе модификации проявляют типично металлический характер; ПС на уровне Ферми соответствует локальному максимуму, однако в последовательности α - $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 \rightarrow \beta$ - Ti_3SiC_2 значение $N(E_F)$ уменьшается на 25—33 % [37, 66]. Модули упругости и сдвига для β - Ti_3SiC_2 оказываются меньше, чем для α - Ti_3SiC_2 , а модуль Юнга возрастает на 10 % [37].

Силикокарбид Ti_3SiC_2 , который содержит карбидные блоки [TiC], чередующиеся с моноатомными слоями кремния, принадлежит гомологическому ряду $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$, $n = 1, 2, 3, \dots$, где с ростом n толщина карбидных блоков растет (см. рис. 2). Проведены исследования стабильности и электронных свойств гомологов $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ [35, 69]. Показано, что энергия когезии E_{coh} гомологов определяется значением n . Очевидно, что с ростом n фазы $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ становятся более подобными карбиду титана TiC, поскольку число кремниевых сеток, приходящихся на слой TiC, уменьшается. Дополнительная энергия, требуемая на "вставку" кремниевого слоя, уменьшается практически линейно с уменьшением числа слоев Si, приходящихся на слой атомов Ti (рис. 10) [69]. Сравнительная устойчивость гомологов $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n = 1, 2, 3$ и 4) исследована на основании расчетов их полных энергий [31, 32]. Найдено, что фаза α - Ti_3SiC_2 является наиболее

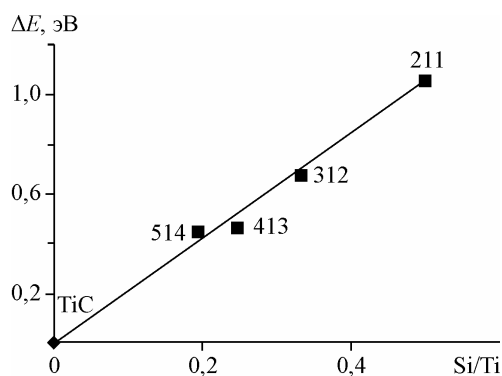


Рис. 10. Разница энергий когезии между гомологами $Ti_{n+1}SiC_n$ и карбидом TiC как функция числа слоев атомов Si к числу слоев атомов титана [68]

лее стабильной среди всех других гомологов $Ti_{n+1}SiC_n$; согласно этим же оценкам, Ti_5SiC_4 — наименее устойчив. Результаты [31] показывают также, что Ti_2SiC может существовать как метастабильная фаза.

Интенсивные экспериментальные (см. [11—13]) и теоретические исследования проведены для установления возможности образования различных твердых растворов на основе Ti_3SiC_2 (таких как $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$,

$Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$, $Ti_3SiC_{2-x}N_x$ и др.). Например, изучены структурные и электронные свойства, а также химическая связь для гипотетических твердых растворов Ti_3SiCN и Ti_3SiCO , где атомы углерода частично замещаются на азот или кислород [59]. Рост электронной концентрации в ряду $Ti_3SiC_2 \rightarrow Ti_3SiC_{2-x}N_x \rightarrow Ti_3SiC_{2-x}O_x$ сопровождается увеличением заполнения прифермиевской $Ti\ t_{2g}$ полосы и $N(E_F)$. Образование карбонитридных твердых растворов $Ti_3SiC_{2-x}N_x$ может привести к улучшению когезионных свойств, благодаря образованию более сильных ковалентных связей N—Ti—C. Противоположная ситуация может иметь место при окислении Ti_3SiC_2 , где частичное замещение углерода кислородом может дестабилизировать гексагональную решетку Ti_3SiC_2 .

Частичное замещение кремния в плоских слоях на Al или Ge также обсуждалось теоретически [64, 65, 69, 70]. Результаты [70] показывают, что с ростом содержания Al все связи в ТР $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ ослабевают, что ведет к образованию нестабильной структуры. Кроме того, увеличение содержания алюминия понижает температуру плавления, твердость по Виккерсу, модуль Юнга и прочность на растяжение для $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$. Величина $N(E_F)$ свидетельствует об уменьшении электронной проводимости для малого содержания Al и о ее росте с увеличением содержания Al при $x > 0,67$ [70]. Для твердых растворов $Ti_3Si_{0,75}Al_{0,25}C_2$ предсказано [65] повышение стойкости к окислению в сравнении с Ti_3SiC_2 . Частичное замещение кремния на германий приводит к стабилизации α -фазы, а фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ для твердых растворов $Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$ соответствует более высокому давлению (~412 ГПа), чем для "чистых" Ti_3SiC_2 (~397 ГПа) или Ti_3GeC_2 (~400 ГПа) [64].

Одной из наиболее примечательных особенностей кубического монокарбида TiC является [43] широкая область гомогенности, обусловленная присутствием вакансий в углеродной подрешетке — вплоть до 50 %. Отклонение TiC от стехиометрии в широком диапазоне составов Ti/C существенно меняет свойства карбида. Исследование влияния углеродной нестехиометрии на электронные и когезионные свойства Ti_3SiC_2 [59] показывает, что возникновение углеродных вакансий в Ti_3SiC_x , так же как и в TiC_x , приводит к локальным возмущениям в электронной структуре и изменяет преимущественно распределение ПС атомов Ti, расположенных вблизи вакансии. В результате следует ожидать "металлизации" системы: $N(E_F)$ возрастает с 4,8 (Ti_3SiC_2) до 6,8 состояний/эВ на элементарную ячейку для нестехиометрического Ti_3SiC_{2-x} . В то же время вакансии по углероду существенно уменьшают энергию когезии, что приводит к дестабилизации гексагональной структуры Ti_3SiC_2 и качественно объясняет отсутствие широкой области гомогенности для этого соединения [59].

Поскольку Ti_3SiC_2 и родственные соединения широко используются в качестве тонких пленок, твердых покрытий и создания композитных материалов [11—13], исследования их поверхностных свойств, коррозии, окисления и эпитаксиального роста на поверхности имеют большое значение для развития прикладного материаловедения. В последнее время с привлечением *ab initio* методов получены интересные результаты по структурным и электронным свойствам поверхности Ti_3SiC_2 (рис. 11, 12) [71]. Рассматривая изменение длин связей на поверхности и в приповерхностных слоях, вызванное релаксацией, было обнаружено, что за ис-

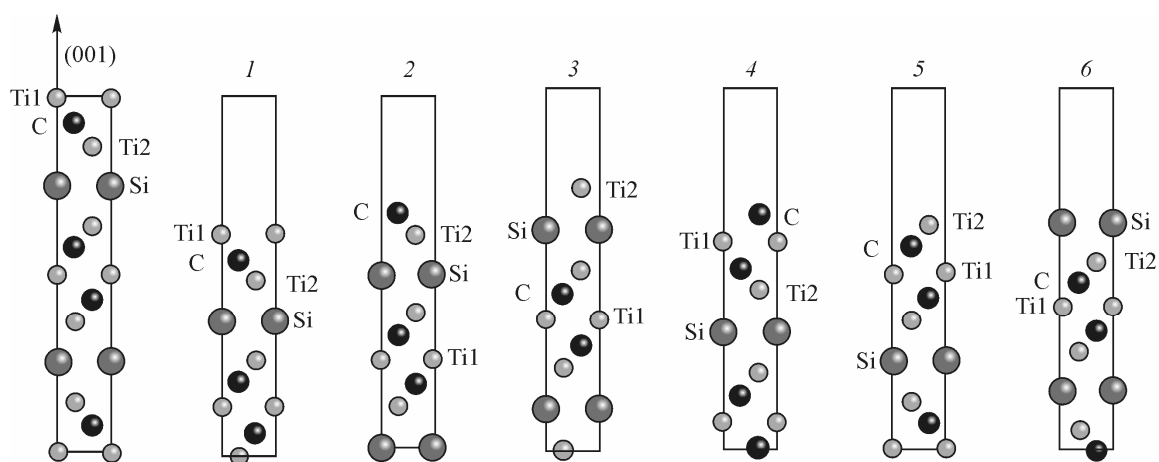


Рис. 11. Атомные модели Ti_3SiC_2 : кристалл (слева) и (001) поверхности с разными внешними монослоями: 1 — Ti1, 2 — C(Ti2), 3 — Ti2(Si), 4 — C(Ti1), 5 — Ti2(C) и 6 — Si(Ti2) [71]

ключением Si(Ti2) (001) грани (где длины связей увеличиваются на ~3,3 %) все остальные межатомные связи вблизи поверхности укорачиваются. Например, изменение длин связей для граней C(Ti1) и C(Ti2) увеличивается более чем на 7,3 %, в то время как для других граней менее чем на 4,5 %. Согласно вычисленным поверхностным энергиям, грани с внешними монослоями C(Ti1) и C(Ti2) нестабильны, тогда как грани Ti2(C), Ti1(C), Ti2(Si) и Si(Ti2) могут быть устойчивы при определенных условиях [71]. Расчеты электронной структуры показывают, что плотность состояний и зарядовое распределение вблизи поверхностей Ti_3SiC_2 значительно отличается от таковых для кристалла (см. рис. 12).

Недавно *ab initio* расчеты проведены для изучения структурных, электронных и адгезионных свойств интерфейса SiC/ Ti_3SiC_2 , причем выполнен анализ для 96 возможных геометрий этого интерфейса [41]. Установлено, что вне зависимости от типа геометрии интерфейса, наилучшее сцепление SiC/ Ti_3SiC_2 достигается при контакте углеродных слоев SiC и Ti_3SiC_2 .

Кроме упомянутых, теоретически исследовались некоторые другие свойства Ti_3SiC_2 . Например, на основе *ab initio* расчетов определены диэлектрические функции и проанализированы оптические спектры [64]. Рассчитан термоэлектрический тензор и обсуждена природа коэффициента Зеебека, который для Ti_3SiC_2 отрицателен вдоль направления z и положителен в базальной плоскости [39, 72].

Поскольку одной из наиболее важных областей применения Ti_3SiC_2 является его использование для создания современных керамических материалов, работающих, в том числе, в условиях экстремальных внешних нагрузок, далее рассмотрим возможности *ab initio* методов для описания деформационного поведения этой фазы.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ Ti_3SiC_2 : ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Необычные механические свойства Ti_3SiC_2 обусловлены сложным механизмом деформации, где скольжение и ламинатный разрыв являются доминирующими. Ti_3SiC_2 относится к классу кристаллов, пластичность которых очень анизотропна, и важную роль играет образование дислокационных петель [10—13, 73—75]. Как и большинство ке-

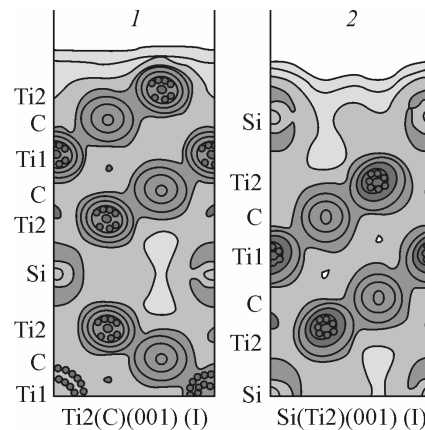


Рис. 12. Зарядовые распределения в приповерхностных монослоях поверхностей Ti_3SiC_2 с гранями: 1 — Ti2(C) (001) и 2 — Si(Ti2) (001) [71]

рамик, Ti_3SiC_2 претерпевает хрупкое разрушение вплоть до высоких температур (хрупко-пластичный переход наблюдается приблизительно при 1100°C), а значительная пластичность без разрушения наблюдается выше 1200°C [10, 34, 76, 77]. Расслаивание снижает вязкость разрушения и играет важную роль в пластическом поведении Ti_3SiC_2 при высокой температуре [77, 78]. Характер разрушения и механизм пластической деформации связаны с особенностями химической связи, поэтому теоретическое моделирование деформационного поведения является весьма информативным и важным для понимания механических свойств.

Предложенные деформационные модели [80—82] были успешно использованы для изучения хрупких свойств металлов и интерметаллидов [83—86]. Тип разрушения анализируется в рамках критерия Райса—Томпсона путем сравнения двух конкурирующих процессов: раскрытие трещины (хрупкое разрушение) и испускание дислокации вблизи вершины трещины (пластическая деформация), которые моделируются энергией разрыва $G_C = 2\gamma_s$, где γ_s — энергия образования поверхности, и энергией нестабильного дефекта упаковки γ_{us} [80—82]. Сопоставление этих энергетических параметров позволяет предсказать характер разрушения (хрупкий или вязкий) и объяснить микроскопический механизм разрушения. В модели Райса и Томпсона [81, 82] предполагается, что материалы с малым значением γ_s/γ_{us} ($D = 0,3\gamma_s/\gamma_{us} < 1$) являются хрупкими, а при обратном соотношении разрушение будет сопровождаться пластической деформацией. С использованием *ab initio* подхода моделирование хрупкого разрушения в Ti_3SiC_2 проведено в работах [44, 71, 87], а другого типа деформации — скольжения — в работе [88].

Микроскопический механизм хрупкого разрушения в Ti_3SiC_2 изучался путем сравнения идеальной энергии разрыва G_C для различных плоскостей [44, 71, 87]. Известно, что идеальные характеристики — энергия разрыва и критическое напряжение разрыва — переоценивают наблюдаемые значения, тем не менее они позволяют предсказать их верхние пределы. Кроме того, *ab initio* подходы позволяют связать процесс разрыва с особенностями электронной структуры и химической связи и выявить микроскопические причины хрупкого разрушения.

Расчеты [44, 71, 87] приводят к аналогичным результатам для энергий разрыва в Ti_3SiC_2 , несмотря на различные модели и использованные методы: расчеты проведены методами SIESTA [47], VASP [71] и FLAPW [87]. Рассчитав энергии разрыва как $G_C = (E_{\text{broken}} - E_{\text{bulk}})/2$, где E_{broken} — полная энергия кристалла с разорванными связями; E_{bulk} — энергия идеального кристалла, получено, что энергии разрыва между плоскостями Ti1—C, Ti2—C и Si—Ti2 равны 6,16, 7,16 и 3,16 Дж/м² соответственно [44]. Эти результаты показывают, что связи Ti—C вдвое сильнее связей Ti—Si. В рамках простой модели, основанной на сопоставлении координатных чисел и модулей упругости для Ti_3SiC_2 и TiC, силовые константы K_1 для связей Ti—C и K_2 для связей Ti—Si могут быть выражены как $K_1 = 4K_2$, а зависимость энергии деформации от величины деформации S — $9 K_1 S^2$ [44]. Это означает, что упругий отклик системы сильнее, чем можно было бы предположить на основе рассчитанных энергий разрыва. Рассчитывая энергии разрыва между плоскостями X и Y как $G_C = (E_{\text{slab}}^X + E_{\text{slab}}^Y - nE_{\text{bulk}})/2S_0$, где E_{slab}^X и E_{slab}^Y — энергии симметричных частей разорванного кристалла; n — число элементарных ячеек в рассматриваемой суперъячейке; S_0 — площадь, были получены значения энергий разрыва 5,07, 6,33 и 2,88 Дж/м² для плоскостей Ti1—C, Ti2—C и Si—Ti2 соответственно [71]. Эти значения оказались несколько ниже, чем результаты, полученные в [44], что, по-видимому, обусловлено учетом атомной релаксации в работе [71].

Авторы [87] моделировали процесс разрыва, меняя расстояние d между двумя частями кристалла. Энергия разделения двух половин кристалла и напряжения разрыва в зависимости от расстояния между слоями Ti1—C, Ti2—C и Si—Ti2 приведены на рис. 13. Рассчитанные энергии были аппроксимированы универсальным соотношением $E_{\text{CL}} = G_C[1 - (1 + x)\exp(-x)]$, $x = d/\lambda$, где асимптотическое значение определяет энергию G_C (энергия, необходимая для расщепления бесконечного кристалла на две полубесконечные части), а λ является характерной длиной, соответствующей критическому напряжению разрыва σ_{max} (максимум производной).

Т а б л и ц а 5

Энергии разрыва $G_C = 2\gamma_s$ (Дж/м²), энергии нестабильной упаковки γ_{us} , отношение γ_s/γ_{us} и $D = 0,3\gamma_s/\gamma_{us}$ для Ti_3SiC_2

Плоскость (0001)	G_C	γ_{us} [$\bar{1}2\bar{1}0$]	γ_s/γ_{us}	D
Ti1—C	4,680	4,206	0,56	0,17
Ti2—C	5,761	4,849	0,59	0,18
Ti2—Si	2,677	0,944	1,42	0,43

Рассчитанные характеристики разрыва (табл. 5) показывают ту же тенденцию для химической связи между слоями Ti1—C, Ti2—C и Si—Ti2, и, таким образом, все *ab initio* расчеты [44, 71, 87] предсказывают, что трещина в кристалле Ti_3SiC_2 образуется преимущественно между слоями Ti2 и Si, где энергия разрыва в 2 раза ниже, чем между другими атомными слоями. Наибольшее значение G_C получено для разрыва между соседними слоями титана и углерода, что соответствует сильным ковалентным связям Ti—C, т.е. расслаивание в слоях Ti2—C—Ti1—C—Ti2 карбидных блоков является маловероятным. Расчеты [87] предсказывают идеальную прочность на разрыв между слоями Ti2 и Si ~12,6 ГПа и максимальную деформацию — 21 %. Эти значения на 25 % превышают экспериментальные данные [10, 76]. Следует отметить, что идеальные значения обычно переоценивают реальные характеристики, которые определяются меньшим числом оборванных связей, а также зависят от дефектов и типа деформации.

Модельными параметрами, характеризующими процесс пластичности, являются энергия нестабильной упаковки γ_{us} и напряжение сдвига. Экстремальные значения энергий дефектов упаковки являются ключевыми параметрами, которые определяют структуру и подвижность дислокаций [80]. Рассчитанные [88] γ_{us} для направления $[\bar{1}2\bar{1}0]$ в базисных плоскостях Ti2—Si, Ti1—C и Ti2—C, приведены в табл. 5. Наименьшее значение γ_{us} соответствует скольжению в плоскости кремния в направлении $[\bar{1}2\bar{1}0]$, что согласуется с экспериментально наблюдаемым типом дислокаций [10]. Энергетический барьер для сдвигов в этом же направлении в базисных плоскостях Ti1—C и Ti2—C в 5 раз выше, что коррелирует с характером химической связи — сильными ковалентными (направленными) связями Ti3d—C2p и слабыми связями Ti—Si [40, 59]. Таким образом, существует сильная анизотропия не только для сдвига вдоль осей a и c из-за $c/a \gg 1$, но и для сдвига в различных базисных плоскостях. Основываясь на этих результатах, сделан вывод, что карбидный блок [TiC], состоящий из атомных слоев Ti2—C—Ti1—C—Ti2, представляет собой часть кристалла, где сдвиги маловероятны. Это объясняет, почему в отличие от металлов легкие примеси не влияют на дислокации в Ti_3SiC_2 .

Таким образом, теоретическое моделирование предсказывает, что базисная плоскость Ti2—Si является предпочтительной как для легкого скола, так и для скольжения. Согласно критерию Райса—Томпсона, материал является пластичным, если $D = 0,3\gamma_s/\gamma_{us} > 1$ [81, 89], в противном случае его разрушение будет хрупким. Как следует из табл. 5, значение D даже для плоскости Si (0001) меньше единицы, т.е. Ti_3SiC_2 характеризуется хрупким разрушением. Тем не менее, этот силицид должен быть более пластичным, чем, например, силициды молибдена, у которых $D = 0,04 - 0,1$ [90].

МОДЕЛИ НАНОТРУБОК ФАЗ MAX

В данном разделе рассмотрены первые теоретические модели гипотетических тубулярных форм на основе Ti_3SiC_2 и родственных силикокарбидов титана [91, 92]. Наноразмерные квази-

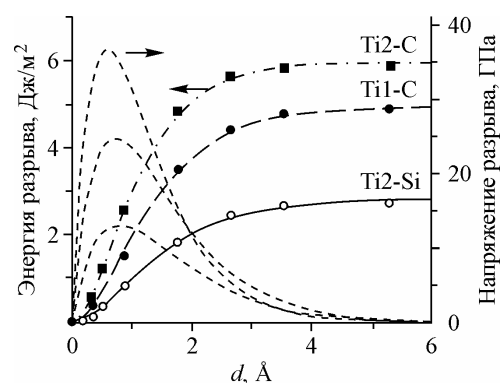


Рис. 13. Энергия и напряжение разрыва Ti_3SiC_2 как функция расстояния d между слоями Ti1—C, Ti2—C и Ti2—Si в Ti_3SiC_2 ($d=0$ соответствует равносному расстоянию между слоями) [87]

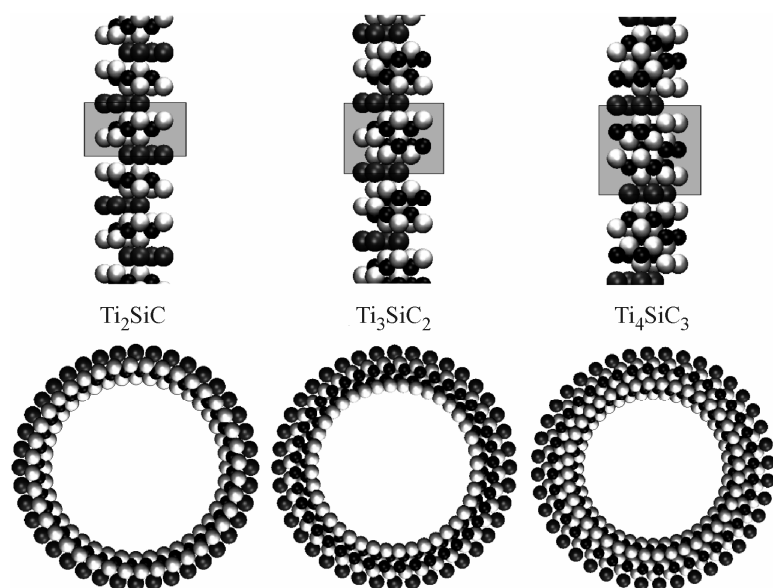


Рис. 14. Атомные структуры кристаллических (вверху) и тубулярных (внизу) (20,20) $Ti_{n+1}SiC_n$ ($n = 1, 2, 3$) наноламинатов. В качестве примера приведены поперечные сечения (20,20) нанотрубок $Ti_{n+1}SiC_n$ (20,20) [92]

одномерные (1D) структуры, такие как наностержни, нанонити и нанотрубки, привлекают большое внимание благодаря их уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам, которые могут резко отличаться от свойств соответствующих кристаллических фаз. Эти 1D структуры в настоящее время относятся к наиболее перспективным наноматериалам с широким потенциалом технологических приложений [93—95]. Новые свойства таких наноструктур связаны с эффектами комбинации их размеров, размерности и морфологии. Сейчас хорошо известно, что слоистые соединения являются наиболее перспективными системами для образования упомянутых 1D наноразмерных структур. Таким образом, можно полагать, что слоистый Ti_3SiC_2 (как и родственные $Ti_{n+1}SiC_n$ фазы: Ti_2SiC и Ti_4SiC_3) могут при определенных условиях образовывать нанотубулярные формы.

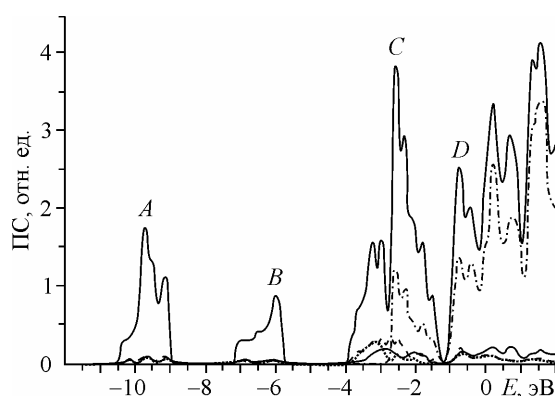
Недавно предложены [91] первые атомные модели нанотрубок (НТ) на основе Ti_3SiC_2 и исследованы их электронные свойства. Атомные структуры бесконечно протяженных нанотрубок Ti_3SiC_2 построены [91] по известной схеме, развитой для описания атомной структуры однослойных углеродных нанотрубок (см, например, [96]) — "сверткой" фрагмента слоя (Si/Ti/C/Ti/C/Ti) в цилиндр, который при этом сохраняет стехиометрию кристаллической фазы. Подобно плоскому слою Ti_3SiC_2 , стенки этих нанотрубок могут быть описаны как 6 коаксиальных цилиндров: трех Ti, двух C и одного внешнего цилиндра Si (рис. 14).

В зависимости от направления свертки (аналогично однослойным нанотрубкам углерода и НТ других неорганических соединений) были построены атомные модели для трех классов нанотрубок Ti_3SiC_2 : *armchair* (n,n)-, *zigzag* ($n,0$)- и хиральные (n,m)-нанотрубки. В качестве примера на рис. 15 приведены структуры нехиральных *armchair* (20,20) НТ, оптимизированных методом функционала электронной плотности в приближении сильной связи [97]. Эти результаты указывают на возможность существования устойчивых тубулярных структур наноламинатов, которые сохраняют свою тубулярную морфологию после оптимизации геометрии. Аналогичным образом могут быть сконструированы НТ других гексагональных наноламинатов $Ti_{n+1}SiC_n$. Например, нанотрубки Ti_2SiC и Ti_4SiC_3 составлены из цилиндров (Si/Ti/C/Ti) и (Si/Ti/C/Ti/C/Ti/C/Ti) соответственно (см. рис. 14).

Расчеты электронной структуры [91, 92] показали, что все Ti_3SiC_2 НТ являются металлоподобными, как и кристаллический Ti_3SiC_2 , вне зависимости от их хиральности (*zigzag* или *armchair*) и диаметра. Однако электронная структура тубулярных наноламинатов Ti_3SiC_2 имеет некоторые важные особенности. На рис. 15 в качестве примера представлены полные и частичные плотности состояний для (22,0) нанотрубки Ti_3SiC_2 . Нижняя полоса спектра (полоса А), расположенная между $-10,5$ и $-9,0$ эВ, составлена $C2s$ -состояниями. Следующая полоса В в интервале между $-7,2$ и $-5,5$ эВ образована преимущественно $Si3s$ -состояниями. Широкая при-

Рис. 15. Плотности состояний для (22,0) нанотрубки Ti_3SiC_2 .

Сплошная линия — полная ПС, - - - - $\text{Ti}3d$ -, - - - - $\text{Ti}4p$ -, $\text{Ti}4s$ -состояния. Уровень Ферми соответствует 0,0 эВ [91]



фермиевская полоса (от -4 эВ до E_F) относится к гибридованным состояниям $\text{Ti}3d$ — $\text{C}2p$ — $\text{Si}3p$, где состояния в интервале от -4 до $-1,3$ эВ (пик C) ответственны за связи Ti — C , а состояния между $-1,3$ эВ до E_F (пик D) являются несвязывающими. Главный вклад в $N(E_F)$ вносят атомы титана, причем $\text{Ti}3d$ -состояния являются доминирующими (69,6 %) по сравнению с $\text{Ti}4p$ - (8,7 %) и $\text{Ti}4s$ - (4,3 %) состояниями. Таким образом, ПС нанотрубок Ti_3SiC_2 имеет характерный металлический тип с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Тем не менее в случае тубулярного наноламната E_F расположен в области локального минимума ПС, в то время как у кристаллического Ti_3SiC_2 на уровне Ферми находится локальный максимум ПС, см. выше.

Электронные спектры нанотрубок Ti_2SiC и Ti_4SiC_3 были рассчитаны в рамках того же метода, однако без релаксации геометрии [92]. Было установлено, что эти НТ сохраняют свой металлоподобный характер с существенной плотностью состояний на уровне Ферми, а также имеют ряд важных особенностей. По сравнению с соответствующими кристаллическими фазами наноламинатов для трубок $\text{Si}3p$ -состояния смещаются в область более высоких энергий и вносят заметный вклад в ПС на уровне Ферми, что не наблюдалось в соответствующих кристаллах. Таким образом, в отличие от кристаллов, для нанотрубок Ti_2SiC и Ti_4SiC_3 в проводимости могут участвовать состояния атомов кремния. Кроме того, на профиле полных ПС для нанотрубок ясно наблюдается появление дополнительных пиков, которые вызваны аналогичными смещениями $3d$ -состояний атомов титана, находящихся на внутренней стороне трубок [92]. Дальнейшие изменения в ПС этих трубок могут вызываться эффектами атомной релаксации, хотя, как показано расчетами родственных нанотрубок на основе TiC и TiSi_2 [98, 99], их роль не должна быть значительной.

Вычисленные заселенности межатомных связей [92] для всех нанотрубок $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ указывают, что в сравнении с соответствующими кристаллами происходит общее ослабление ковалентных связей Ti — C , относительное упрочнение связей Ti — Si и принципиальное изменение в зарядовом состоянии поверхностных атомов кремния, которые приобретают отрицательные заряды в противоположность положительно заряженным атомам Si в соответствующих кристаллах. Эти особенности могут обуславливать существенные изменения в функциональных (например, механических, термических и электрофизических) характеристиках тубулярных форм наноламинатов $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ в сравнении с соответствующими кристаллами.

Оценки [91] энергий свертки E_{str} (т.е. разницы в энергиях нанотрубки и соответствующего плоского слоя) для Ti_3SiC_2 НТ показывают, например, что E_{str} для (20,20) трубки близка к 0,07 эВ/атом, что является промежуточным значением между E_{str} для широко известных углеродных ($\sim 0,01$ эВ/атом [93]) и синтезированных MoS_2 нанотрубок ($\sim 0,15$ эВ/атом [96]) сравнимых диаметров. Этот результат может рассматриваться как дополнительный аргумент в пользу возможности существования предлагаемых тубулярных Ti_3SiC_2 материалов. Кроме этого, установлено, что *zigzag*-нанотрубки Ti_3SiC_2 энергетически более предпочтительны, чем трубки с *armchair* хиральностью [91].

Хотя энергии свертки нанотрубок Ti_3SiC_2 оказываются [91, 92] относительно низкими, такие материалы до сих пор не получены. Можно предположить, что предложенные нанотрубки (как и трубки на основе других подобных слоистых МАХ фаз) могут быть получены методом Принца [100] с использованием тонких эпитаксиальных пленок, которые направленно могут быть отделены от субстрата и свернуты в разнообразные цилиндрические микро- и нанотрубки. Более того, такие тонкие пленки Ti_3SiC_2 уже успешно синтезированы [101, 102].

Другим возможным способом получения нанотубулярных форм МАХ фаз может стать использование химического или физического метода темплатного синтеза [94, 95]. Несмотря на то, что указанные подходы для $Ti_{n+1}SiC_n$ до сих пор не использовались, они достаточно успешно реализованы для родственных соединений — карбидов и силицидов переходных металлов. Например, этот способ применялся для синтеза нанотрубок карбида титана TiC и силицида ванадия V_5Si_3 . Было отмечено, что реакция между углеродными нанотрубками, использовавшимися одновременно в качестве темплатов и реагентов, и паров титана в течение 30 ч при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ дает на заключительном этапе массив из нанотрубок и нанопроволок TiC , а также наночастиц TiC , покрывающих непрореагировавшие углеродные нанотрубки [103]. Углеродные нанотрубки послужили темплатами и реагентами в ходе реакции при $650\text{ }^\circ\text{C}$ с ниобием (выделяющимся при восстановлении натрием из $NbCl_5$) для производства нанотрубок карбида ниобия [104]. В качестве другой подложки может использоваться сапфир: такие силицидные структуры как гексагональные нанопровода и нанотрубки V_5Si_3 были выращены методом химического осаждения из паровой фазы на ванадиевой фольге, размещенной на порошке кремния, с использованием VCl_3 [105].

По-видимому, некоторые реакции в определенных условиях также могут привести к образованию наноламинатов тубулярной формы и без участия темплатов. Подобный подход был успешно реализован для приготовления нанотрубок таких соединений как карбид вольфрама WC и силицид кремния Mn_5Si_3 . Низкотемпературное разложение при $900\text{ }^\circ\text{C}$ карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в присутствии порошка Mg позволяет синтезировать нанотрубки WC [106]. Полые наночастицы и бамбуковидные нанотрубки Mn_5Si_3 были получены в ходе реакции $MnCl_2$ с Mg_2Si при $650\text{ }^\circ\text{C}$ [107].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре продемонстрированы возможности *ab initio* методов для исследования и прогноза свойств Ti_3SiC_2 — одного из перспективных соединений семейства тройных слоистых фаз МАХ. Изложенный материал позволяет отметить, что теоретические работы являются важной составной частью физико-химических и материаловедческих исследований этих фаз, которые непосредственно связаны с текущими экспериментальными и технологическими задачами, и позволяют как детально понять природу многих свойств (электронных, структурных, когезионных, механических характеристик), подробно проанализировать химическую связь для уже синтезированных наноламинатов, так и прогнозировать новые эффекты (например, нестехиометрии или допирования наноламинатов) или материалы (нанотрубки).

Важно подчеркнуть, что современные теоретические исследования на основе *ab initio* методов позволяют перейти к моделированию важных для развития материаловедения свойств, таких как параметры упругости, механизмы пластичности и хрупкого разрушения материалов. Безусловно, *ab initio* подходы, возможности которых продемонстрированы на примере силикокарбида титана Ti_3SiC_2 — прототипа семейства МАХ фаз, в ближайшем будущем найдут свое дальнейшее применение для детальных исследований других соединений этого перспективного класса материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 10-03-96015-р_урал_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. — 1963. — **94**. — P. 672.
2. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. — 1963. — **94**. — P. 844.
3. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. — 1964. — **94**. — P. 1198.
4. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. — 1964. — **95**. — P. 178.
5. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. — 1964. — **95**. — P. 1004.
6. Jeitschko W., Nowotny H. // Monatsh. Chem. — 1967. — **98**. — P. 329.
7. Nowotny H. // Prog. Solid State Chem. — 1971. — **5**. — P. 27.
8. Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. // J. Less Common Met. — 1972. — **26**. — P. 283.

9. Goto T., Hirai T. // *Mat. Res. Bull.* – 1987. – **22**. – P. 1195.
10. Barsoum M.W. // *Prog. Solid State Chem.* – 2000. – **28**. – P. 201.
11. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2009. – **25**. – P. 1.
12. Wang J.Y., Zhou Y.C. // *Annual Rev. Mater. Res.* – 2009. – **39**. – P. 415.
13. Eklund P., Beckers M., Jansson U. et al. // *Thin Solid Films.* – 2010. – **518**. – P. 1851.
14. Palmquist J.P., Li S., Persson P.O. et al. // *Phys. Rev.* – 2004. – **B70**. – P. 165401.
15. Hogberg H., Eklund P., Emmerlich J. et al. // *J. Mater. Res.* – 2005. – **20**. – P. 779.
16. Lofland S.E., Hettlinger J.D., Meehan T. et al. // *Phys. Rev.* – 2006. – **B74**. – P. 174501.
17. Bortolozzo A.D., Fisk Z., Sant'Anna O.H. et al. // *Physica.* – 2009. – **C469**. – P. 256.
18. Holm B., Ahuja R., Li S., Johansson B. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **91**. – P. 9874.
19. Halilov S.V., Singh D.J., Papaconstantopoulos D.A. // *Phys. Rev.* – 2002. – **B65**. – P. 174519.
20. Shein I.R., Bamburov V.G., Ivanovskii A.L. // *Dokl. Phys. Chem.* – 2006. – **411**. – P. 317.
21. Kanoun M.B., Goumri-Said S., Reshak A.H. // *Comput. Mater. Sci.* – 2009. – **47**. – P. 491.
22. Medkour Y., Bouhemadou A., Roumili A. // *Solid State Commun.* – 2008. – **148**. – P. 459.
23. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // *Phys. Solid State.* – 2009. – **51**. – P. 1608.
24. Ivanovsky A.L., Novikov D.L., Shveikin G.P. // *Mendeleev Commun.* – 1995. – N 3. – P. 90.
25. Ivanovskii A.L., Medvedeva N.I. // *Mendeleev Commun.* – 1999. – N 1. – P. 36.
26. Ivanovskii A.L., Medvedeva N.I. // *Z. Neorgan. Khimii.* – 1998. – **43**. – S. 462–428.
27. Medvedeva N.I., Novikov D.L., Ivanovsky A.L. et al. // *Phys. Rev.* – 1998. – **B58**. – P. 16042.
28. Ивановский А.Л. // *Успехи химии.* – 1995. – **64**. – С. 499.
29. Ивановский А.Л., Гусев А.И., Швейкин Г.П. *Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб, IVб подгрупп.* – Екатеринбург: УрО РАН, 1996.
30. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. // *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.* – Vienna: Vienna University of Technology, 2001.
31. Kresse G., Furthmuller J. // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – **6**. – P. 15.
32. Kresse G., Furthmuller J. // *Phys. Rev.* – 1996. – **B54**. – P. 11169.
33. Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev.* – 1999. – **B59**. – P. 1758.
34. Segall M.D., Lindan P.J.D., Probert M.J. et al. // *J. Phys. – Condens. Matter.* – 2002. – **14**. – P. 2717.
35. Keast V.J., Harris S., Smith D.K. // *Phys. Rev.* – 2009. – **B80**. – P. 214113.
36. Wang J.Y., Zhou Y.C. // *J. Phys. – Condens. Matter.* – 2003. – **15**. – P. 1983.
37. Wang J.Y., Zhou Y.C. // *Phys. Rev.* – 2004. – **B69**. – P. 144108.
38. Ahuja R., Eriksson O., Wills J.M., Johansson B. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – **76**. – P. 2226.
39. Chaput L., Hug G., Pecheur P., Scherrer H. // *Phys. Rev.* – 2007. – **B75**. – P. 035107.
40. Zhou Y.C., Sun Z.M., Wang X.H., Chen S. J. // *J. Phys. – Cond. Matter.* – 2001. – **13**. – P. 10001.
41. Wang Z.C., Tsukimoto S., Saito M., Ikuhara Y. // *Phys. Rev.* – 2009. – **B79**. – P. 045318.
42. Murnaghan F.D. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 1944. – **30**. – P. 244.
43. Pierson H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties.* – Westwood, NJ.: Processing and Applications. Noyes Publ., 1996.
44. Fang C.M., Ahuja R., Eriksson O. et al. // *Phys. Rev.* – 2006. – **B74**. – P. 054106.
45. Schreiber E., Anderson O.L., Soga N. *Elastic Constants and their Measurements.* – New York: McGraw-Hill, 1973.
46. Mehl M.J. // *Phys. Rev.* – 1993. – **B47**. – P. 2493.
47. Шейн И.П., Кийко И.С., Макурин Ю.Н. и др. // *Физика твердого тела.* – 2007. – **49**. – P. 1015.
48. Кутель Ч. *Введение в физику твердого тела.* – М.: Наука, 1978.
49. Born M., Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* – Oxford: Clarendon, 1956.
50. Voigt W. // *Lehrburch der Kristallphysik.* – Leipzig: Teubner, 1928.
51. Reuss A., *Angew. Z. // Math. Mech.* – 1929. – **9**. – P. 49.
52. Hill R. // *Proc. Phys. Soc. London.* – 1952. – **65**. – P. 350.
53. Pugh S.F. // *Phil. Mag.* – 1954. – **45**. – P. 823.
54. Ravindran P., Fast L., Korzhavyi P.A. et al. // *J. Appl. Phys.* – 1998. – **84**. – P. 4891.
55. Tvergaard V., Hutchinson J.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1998. – **71**. – P. 157.
56. Hao X., Xu Y., Wu Z. et al. // *J. Alloys Comp.* – 2008. – **453**. – P. 413–417.
57. Peng F., Peng W., Fu H., Yang X. // *Physica.* – 2009. – **B404**. – P. 3363.
58. Wang J.Y., Zhou Y.C., Liao T., Lin Z.J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **89**. – P. 021917.
59. Medvedeva N.I., Novikov D.L., Ivanovsky A.L. et al. // *Phys. Rev.* – 1998. – **B58**. – P. 16042.
60. Sun Z.M., Zhou Y.C. // *Phys. Rev.* – 1999. – **B60**. – P. 1441.
61. Zhou Y.C., Sun Z.M. // *J. Phys. – Cond. Matter.* – 2000. – **12**. – P. L457–L462.
62. Magnuson M., Palmquist J.P., Mattesini M. et al. // *Phys. Rev.* – 2005. – **B72**. – P. 245101.

63. Eklund P., Virojanadara C., Emmerlich J. et al. // Phys. Rev. – 2006. – **B74**. – P. 045417.
64. Ahuja R., Sun Z., Luo W. // High Press. Res. – 2006. – **26**. – P. 127.
65. Orellana W., Gutierrez G., Menendez-Proupin E. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – **67**. – P. 2149 – 2153.
66. Lv M.Y., Chen Z.W., Liu R.P. // Mater. Lett. – 2006. – **60**. – P. 538.
67. Wang J.Y., Zhou Y.C. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – **15**. – P. 1983.
68. Palmquist J.P., Li S., Persson P.O. et al. // Phys. Rev. – 2004. – **B70**. – P. 165401.
69. Wang J.Y., Zhou Y.C. // J. Phys. – Condens. Matter. – 2003. – **15**. – P. 5959.
70. Xu X., Wu E., Du X. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – **69**. – P. 1356.
71. Zhang H.Z., Wang S.Q. // Acta Mater. – 2007. – **55**. – P. 4645.
72. Chaput L., Hug G., Pecheur P., Scherrer H. // Phys. Rev. – 2005. – **B71**. – P. 121104R.
73. Barsoum M.W., Farber L., El-Raghy T. // Metall. Mater. Trans. – 1999. – **A34**. – P. 1727.
74. Barsoum M.W., Murugaiah A., Kalidindi S.R., Zhen T. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**. – P. 255508.
75. Zhen T., Barsoum M.W., Kalidindi S.R. et al. // Acta Mater. – 2005. – **53**. – P. 4963.
76. Sun Z.M., Zhang Z.F., Hashimoto H., Abe T. // Mater. Trans. – 2002. – **43**. – P. 432.
77. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. // Mater. Lett. – 2003. – **57**. – P. 1295.
78. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. // Advanced Eng. Mater. – 2004. – **6**. – P. 980.
79. Kooi B.J., Poppen R.J., Carvalho N.J. et al. // Acta Mater. – 2003. – **51**. – P. 2859.
80. Vitek V. // Cryst. Latt. Def. – 1974. – **5**. – P. 1.
81. Rice J.R., Thompson R. // Phil. Mag. – 1973. – **29**. – P. 73.
82. Sun Y., Rice J.R., Trushinovsky L. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1991. – **231**. – P. 243.
83. Kaxiras E., Duesbery M.S. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **70**. – P. 3752.
84. Yoo M.H., Fu C.L. // Mater. Sci. Eng. – 1993. – **A153**. – P. 470.
85. Medvedeva N.I., Mryasov O.N., Gornostyrev Yu.N. et al. // Phys. Rev. – 1996. – **B54**. – P. 13506.
86. Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Medvedeva N.I. et al. // Phys. Rev. – 2000. – **B62**. – P. 7802.
87. Medvedeva N.I., Freeman A.J. // Scripta Mater. – 2008. – **58**. – P. 671.
88. Медведева Н.И., Ивановский А.Л. // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – **1**, № 1. – С. 1.
89. Rice J.R. // J. Mech. Phys. Solids. – 1992. – **40**. – P. 239.
90. Chan K.S. // Metall. Mater. Trans. – 2003. – **34A**. – P. 2315.
91. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Mater. Lett. – 2008. – **62**. – P. 663.
92. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Theor. Exp. Chem. – 2009. – **45**. – P. 98.
93. Ивановский А.Л. // Успехи химии. – 1999. – **68**. – С. 119.
94. Patzke G.R., Krumeich F., Nesper R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – **41**. – P. 2446.
95. Tenne R., Seifert G. // Annu. Rev. Mater. – 2009. – **39**. – P. 387 – 413.
96. Tenne R., Remškar M., Enyashin A.N., Seifert G. // Top. Appl. Phys. – 2008. – **11**. – P. 631 – 671.
97. Seifert G. // J. Phys. Chem. – 2007. – **A111**. – P. 5609 – 5613.
98. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Physica. – 2005. – **E30**. – P. 164 – 168.
99. Enyashin A.N., Gemming S. // Phys. Stat. Sol. – 2007. – **B244**. – P. 3593 – 3600.
100. Prinz V.Y. // Microelect. Engin. – 2003. – **69**. – P. 466 – 475.
101. Emmerlich J., Hogberg H., Sasvari S. et al. // J. Appl. Phys. – 2004. – **9**. – P. 4817 – 4826.
102. Hogberg H., Hultman L., Emmerlich J. et al. // Surf. Sci. – 2008. – **62**. – P. 663 – 665.
103. Taguchi T., Yamamoto H., Shamoto S. // J. Phys. Chem. – 2007. – **C111**. – P. 18888 – 18891.
104. Shi L., Gu Y., Chen L. et al. // Carbon. – 2005. – **43**. – P. 195 – 213.
105. In J., Seo K., Lee S. et al. // J. Phys. Chem. – 2009. – **C113**. – P. 12996 – 13001.
106. Pol S.W., Pol V.G., Gedanken A. // Adv. Mater. – 2006. – **18**. – P. 2023 – 2027.
107. Yang Z., Gu Y., Chen L. et al. // Solid State Comm. – 2004. – **130**. – P. 347.