

## **Ab initio моделирование и наноструктурирование поверхности карбида титана лазерным излучением\***

**В. В. Илясов, Д. К. Фам**

*Изучены процессы наноструктурирования поверхности карбида титана под воздействием излучения Nd:YAG-лазера с длиной волны 1,06 мкм. Длительность лазерных импульсов — 40 нс, скорость перемещения луча — 10 мм/с. Плотность энергии излучения на поверхности карбида титана при частоте генерации 2000 Гц — 2,06÷6,36 Дж/см<sup>2</sup>. Представлены результаты ab initio изучения атомной, электронной структуры и упругих характеристик карбида титана TiC и TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> (x = 0,25; 0,5; 0,75). Зонная структура TiC, рассчитанная с использованием теории функционала плотности, соответствует металлическому типу. Показано, что рассчитанные упругие характеристики карбида титана хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными оценками. Изучение топографии микроструктур на поверхности карбида титана с использованием метода атомной силовой микроскопии показало, что в зоне прямого лазерного воздействия шероховатость составила 0,254 мкм. Механические характеристики в зонах прямого воздействия лазерного луча и областей температурного влияния исследовались методом наноиндентирования. Установлен эффект наноструктурирования: после лазерного воздействия твердость поверхности карбида титана возрастает до 47,2 ГПа.*

**Ключевые слова:** карбид титана, моделирование структуры, атомная структура, электронная структура, лазерное воздействие, эффект наноструктурирования, твердость, упругие характеристики.

**Введение.** Улучшение свойств материалов — одна из важнейших научных задач. Новый эффективный метод, позволяющий добиться этой цели, — наноструктурирование поверхности материалов лазерным излучением. В работах О. Н. Крохина и Ю. В. Афанасьева [1, 2] заложены основы наноструктурирования поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами. Технологии лазерного нано/микроструктурирования поверхности материалов базируются на физических процессах образования структурных объектов микро- и нанометровых размеров при воздействии лазерных импульсов различной интенсивности и длительности [3]. Нано/микроструктуры на поверхности материалов образуются в процессе прямого поверхностного наноструктурирования на основе наносекундных лазеров [4–6]. Другой способ — осаждение продуктов абляции на поверхности подложки, удаленной от мишени [3, 5].

Изучению контролируемого процесса наноструктурирования посвящены работы [3, 5], в которых представлено теоретическое моделирование процесса и приводятся выражения для оценки среднестатистического размера центров новой фазы.

Анализ экспериментальных данных по наноструктурированию поверхности материалов при прямом лазерном воздействии достаточно полно представлен в обзоре И. Н. Завестовской [3].

Известно, что создание структур нанометрового масштаба на поверхности твердых тел приводит к улучшению физических и механических свойств материалов [3].

В настоящее время установлена зависимость размеров наноструктур от параметров лазерного источника и тепловых свойств исходного материала. В частности, в работе [4] показано, что в зависимости от скорости охлаждения размер зародышей может колебаться от 10 нм до 100 нм и даже до 500 нм. Установленные закономерности формирования наноструктуры поверхности металлов после оплавления подтверждаются экспериментом. В частности, экспериментальное изучение проведено на различных материалах: Ti, Au, Al, Cu, Cr, Ni, сплавах алюминия с углеродом, фосфором и кремнием при разных длительностях и разных количествах лазерных импульсов, в диапазоне плотностей энергии 0,6–4,0 [3, 5].

Авторы работы [7] исследовали наноструктурирование посредством нанесения ультратонких покрытий из карбида титана на поверхности стали. При этом использовался квантово-механический

\* Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки на 2014 год.

метод расчета структуры и энергии адгезии с применением теории функционала плотности. В данном случае адгезия слоев карбида титана к поверхности стали составила 0,26 мДж/см<sup>2</sup>.

В работе [8] рассмотрен синтез ультратонких углеродных пленок с аморфной структурой методом лазерной абляции на подложку из сапфира. (Использовался импульсный *Nd:YAG*-лазер с длиной волны 1,06 мкм.) Толщина получаемой пленки зависела от выбранного режима и времени экспозиции. Использование метода атомно-силовой микроскопии позволило установить величину шероховатости и отсутствие фрактальности поверхности.

В работе [9] изучены графитовые структуры, сформированные в результате воздействия на поверхность графитсодержащего компонента импульсами *Glass: Yb-, Er*-лазера (длительность — 30 мс, длина волны — 1,54 мкм). Установлено, что размеры отдельных наноструктур — от 20 до 50 нм. Исследования молекулярных наноструктур показали наличие в их спектре пиков, соответствующих графитизированным материалам.

В настоящей работе изучались процессы нано/микроструктурирования поверхности карбида титана в зависимости от плотности лазерного излучения. При этом большое внимание уделено изучению атомной и электронной структур, формируемых после лазерного воздействия в поверхностном слое (на воздухе). Поскольку известна высокая химическая активность углеродных вакансий к кислороду [10], нами изучена роль кислорода в изменении электронных спектров и упругих характеристик поверхности карбида титана, допированной кислородом.

**Методика эксперимента.** Расчеты из первых принципов проводились методом псевдопотенциала, основанным на теории функционала плотности (ТФП). При этом использовался программный пакет *Quantum Espresso* [11]. Для установления оптимального времени счета, обеспечивающего высокую точность ТФП-расчета, было проведено тестирование на выбор энергии обрезания плоских волн и размерности плоской сетки Монхорста — Пака. Расчеты полной энергии элементарных ячеек *TiC* и *TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>* ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) выполнены с использованием плоской сетки размерностью 6×6×6 (энергия обрезания —  $E_{cut} = 550 \text{ Ry}$ ). Для изучения данных атомных структур карбидов титана (типа *NaCl*) была проведена релаксация их элементарных ячеек. Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе, не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Установлены равновесные параметры решетки и атомные позиции атомов титана, углерода и кислорода в *TiC* и *TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>* ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ). На рис. 1 приведены расчетные ячейки изучаемых карбидов.

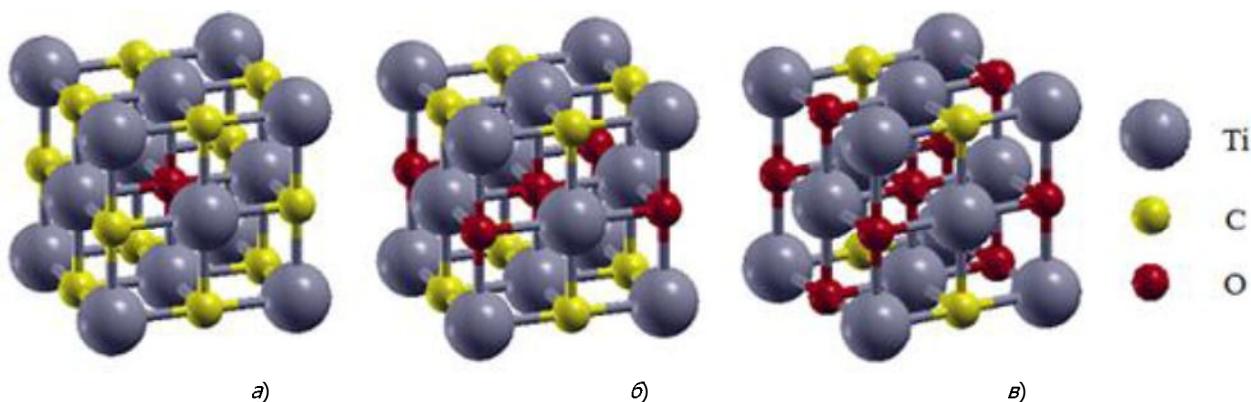


Рис. 1. Расчетная элементарная ячейка *TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>*:  $x = 0,25$  (a);  $x = 0,5$  (b);  $x = 0,75$  (c)

Упругие характеристики *TiC* и *TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>* были изучены с помощью программы *Elastic* [12]. Методика расчета упругих характеристик в программе основана на расчетах полной энергии деформированной структуры кристаллов. Упругие константы определяются по формулам [12]:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \eta_\beta} \Big|_{\eta=0},$$

где  $\alpha, \beta$  — индексы, показывающие типы упругих деформаций в кристалле.

Для рассматриваемых кубических кристаллов существуют 3 типа упругих деформаций и соответственно 3 независимые упругие константы:  $V_0$  — объем кристалла;  $\eta_\alpha, \eta_\beta$  — деформации в различных направлениях системы Декартовых координат.

Модуль объемной упругости:

$$B_v = \frac{1}{9} \cdot [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})],$$

$$B_R = [(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})]^{-1}.$$

Модуль сдвига:

$$G_v = \frac{1}{15} \times [(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})],$$

$$G_R = 15[(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - (s_{12} + s_{23} + s_{13}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})]^{-1}.$$

В работах [13, 14] Р. Хилл доказал, что приближения В. Фогта и А. Ройса дают оценки соответственно большие и меньшие, чем истинное значение модулей упругости. Поэтому среднее значение будет иметь более высокую точность:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_v + B_R),$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_v + G_R).$$

Модуль Юнга:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}.$$

Коэффициент Пуассона рассчитывается по формуле:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}.$$

При изучении процессов наноструктурирования поверхности материала лазерным излучением использовалось оборудование Южного регионального центра коллективного пользования (ЦКП) «Лазерные и оптические технологии» и Межкафедрального ресурсного ЦКП при ДГТУ. Максимальная мощность лазерной установки *Beta Mark 2000* — 6 Вт, длительность импульса — 40 нс, длина волны излучения — 1,064 мкм. Топография микроструктур на поверхности материала изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием установки компании «НТ-МДТ» (г. Зеленогорск). Сканирование проводилось на воздухе при комнатной температуре. Механические и деформационные характеристики изучались методом наноиндентирования на установке *Nanotest 600* фирмы *Micromaterials*. Использовался индентор Берковича (радиус при вершине — 500 нм). Объектом исследования служила пластина карбида титана размером 10×10×5 мм.

**Результаты и их обсуждение.** Для изучения атомной структуры карбида титана *TiC* и оксикарбидов титана *TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>* ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) была проведена их релаксация. Релаксация осуществлялась до тех пор, пока сумма всех сил, действующих в системе, не становилась меньше 0,001 эВ/Å. Установлены равновесные параметры решеток, атомные позиции всех атомов ячейки изучаемых карбидов. Для равновесных атомных структур получены значения полной энергии на ячейку, которые указывают на их стабильность и представлены в табл. 1 наряду с другими параметрами.

Таблица 1

Кристаллохимические параметры карбидов  $TiC$  и  $TiC_{1-x}O_x$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ )

$TiC_{1-x}O_x$	Параметр решетки, $a$ (Å)			Полная энергия, $E_{tot}$ (эВ)	Объем кристалла, $(\text{Å})^3$
	Настоящая работа	Теория [15]	Эксперимент		
$TiC$	4,335	4,280[16]	4,330[17]	-6975,28	81,498
$TiC_{0,75}O_{0,25}$	4,304	4,313	-	-7530,50	79,729
$TiC_{0,5}O_{0,5}$	4,279/4,297	4,295	4,287[18]	-7540,73	78,682
$TiC_{0,25}O_{0,75}$	4,276	4,284	-	-7822,82	78,183

Следует отметить, что после релаксации  $TiC_{0,5}O_{0,5}$  получена тетрагональная структура с параметрами решетки:  $a = 4,279 \text{ \AA}$  и  $c = 4,297 \text{ \AA}$ .

На следующем этапе была рассчитана зонная структура рассматриваемых карбидов (рис. 2). На рис. 2 приведена также примитивная зона Бриллюэна, особые точки и направление обхода.

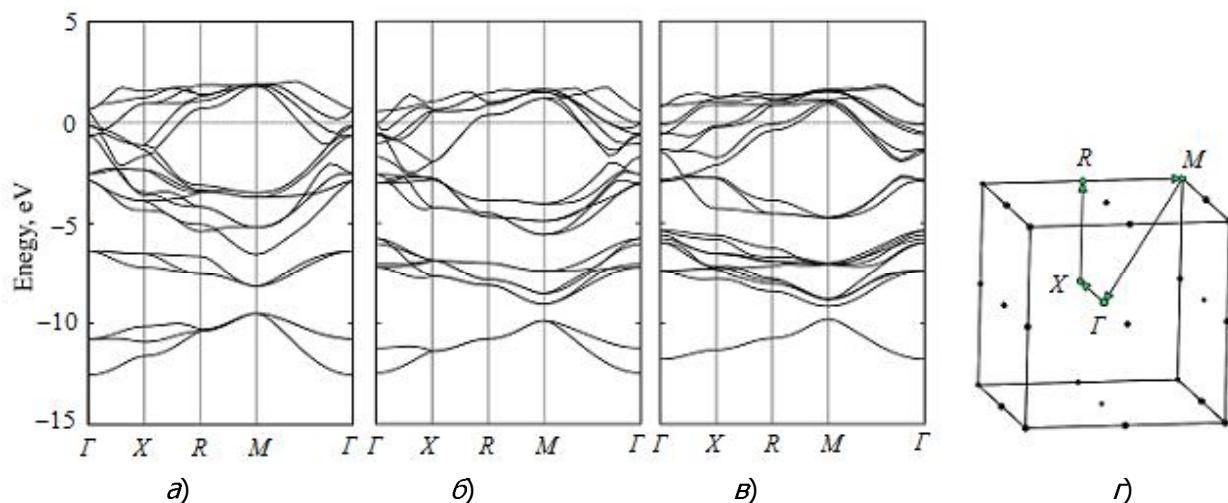


Рис. 2. Зонные структуры оксикарбидов титана  $TiC_{1-x}O_x$ :  $x = 0,25$  (a);  $x = 0,5$  (b);  $x = 0,75$  (в) и зона Бриллюэна (используемая в расчетах) (д)

На рис. 3 приведена зонная структура бинарного карбида титана для соответствующей зоны Бриллюэна. Следует отметить, что при допировании карбида титана кислородом симметрия зоны Бриллюэна понижается. Данное обстоятельство иллюстрируют рис. 2 и 3. Зонная структура рассмотренных здесь карбидов титана в релаксированном состоянии (рис. 2) соответствует металлическому типу.

Полные и парциальные плотности электронных состояний приведены на рис. 4 и характеризуют особенности химической связи в карбидах титана. В частности, можно говорить о гибридизации  $2p$ -орбиталей атомов кислорода и  $3d$ -орбиталей атомов титана. На это указывает совпадение по энергии пиков заполненных состояний атомов кислорода и титана в интервале энергий от -9 до -5 эВ.

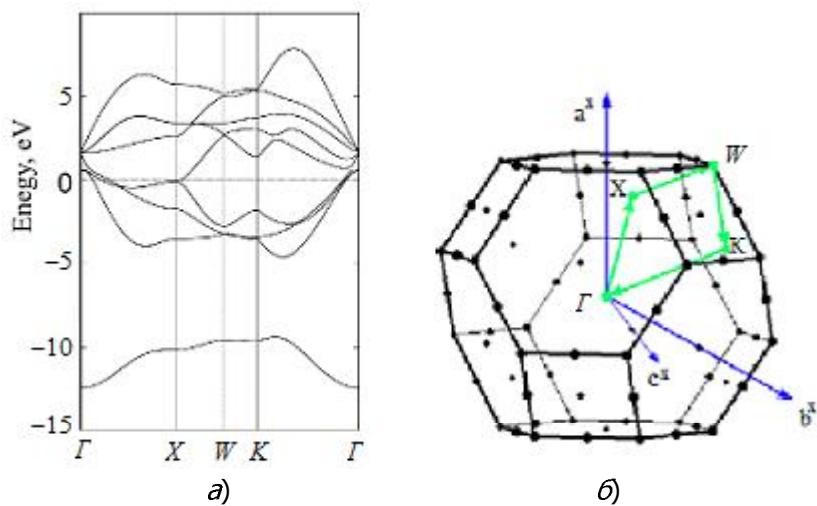


Рис. 3. Зонная структура бинарного карбида титана  $TiC$  [19] (а) и зона Бриллюэна (б)

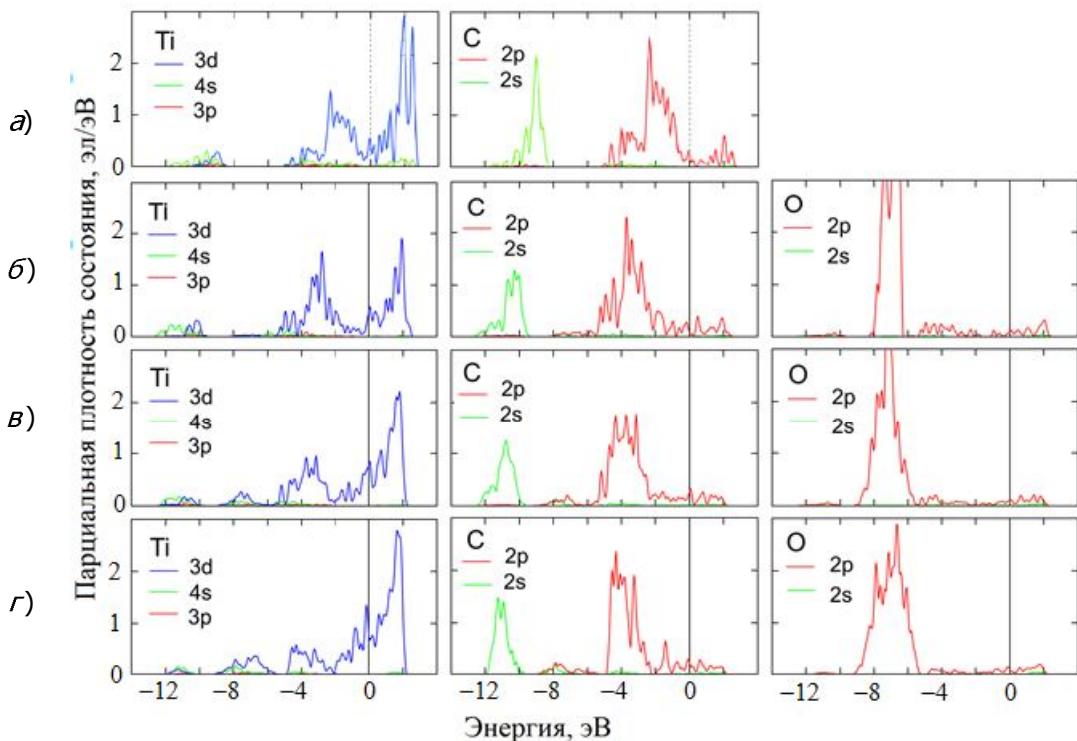


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний (PDOS)  $TiC$  (а) и  $TiC_{1-x}O_x$ :  $x = 0,25$  (б);  $x = 0,5$  (в);  $x = 0,75$  (г)

Анализ рис. 4 показывает, что  $\sigma 2p-Ti3d$ -гибридизация имеет тенденцию к возрастанию по мере увеличения содержания кислорода. Ранее отмечалось [19], что для бинарного карбида титана характерна  $\sigma 2p-Ti3d$ -гибридизация.

На следующем этапе были рассчитаны упругие константы для бинарного карбида титана  $TiC$  и оксикарбидов титана  $TiC_{1-x}O_x$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ), которые представлены в табл. 2.

**Упругие константы для бинарного карбида титана  $TiC$  и оксикарбидов титана  $TiC_{1-x}O_x$ : межатомное расстояние  $a$  ( $\text{\AA}$ ), упругие константы  $C_{ij}$ (ГПа), модуль объемной упругости  $B$ (ГПа), модуль сдвига  $G$ (ГПа), модуль Юнга  $E$ (ГПа) и коэффициент Пуассона  $\nu$**

Фаза	Источник	$a, \text{\AA}$	Упругие константы			Модули			$\nu$	$B/G$
			$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$		
$TiC$	Настоящая работа	4,335	513,4	117,2	178,2	249,3	186,2	446,9	0,20	1,33
	Теория [20]	4,33	510	119	168	244	179	455 [21]	0,196 [21]	1,33
	Эксперимент	4,33 [17]	500 [22]	113 [22]	175,0 [22]	242,0 [22]	182 [22]	437 [23]	0,199 [23]	1,33
$TiC_{0,75}O_{0,25}$	Настоящая работа	4,304	538,8	115,3	178,3	256,5	191,0	459,0	0,20	1,34
	Теория [15]	4,312	505,4	111,9	146,9	243,2	196,7	464,8	—	1,24
$TiC_{0,5}O_{0,5}$	Настоящая работа	4,297	546,9	113,1	135,6	251,5	160,8	397,6	0,24	1,56
	Теория [15]	4,295	508,3	105,3	127,7	234,8	204,9	476,2	—	1,14
	Эксперимент	4,287 [18]								
$TiC_{0,25}O_{0,75}$	Настоящая работа	4,276	531,5	95,2	94,1	240,7	132,8	336,5	0,27	1,81
	Теория [15]	4,284	476,3	100,3	36,0	225,4	188,8	442,7	—	1,19

При замещении кислородом позиций углерода в карбиде титана наблюдаются изменения параметра атомной решетки, упругих констант и модулей, что иллюстрирует рис. 5. Отношение  $B/G$  характеризует пластичность материала [24].

Результаты расчетов упругих характеристик хорошо согласуются с другими расчетами и экспериментом, представленными в табл. 2. В частности, показано, что отношение модулей  $B/G$  повышается с увеличением концентрации кислорода. Отмеченное позволяет утверждать, что пластичность  $TiC_{1-x}O_x$  повышается с увеличением содержания кислорода в решетке карбида титана. Данное утверждение согласуется с физическими представлениями автора работы [24].

Для наблюдения за поверхностью образца после лазерного воздействия использовались оптическая микроскопия (рис. 6) в ЦКП «ЛОТ» и атомная силовая микроскопия (АСМ).

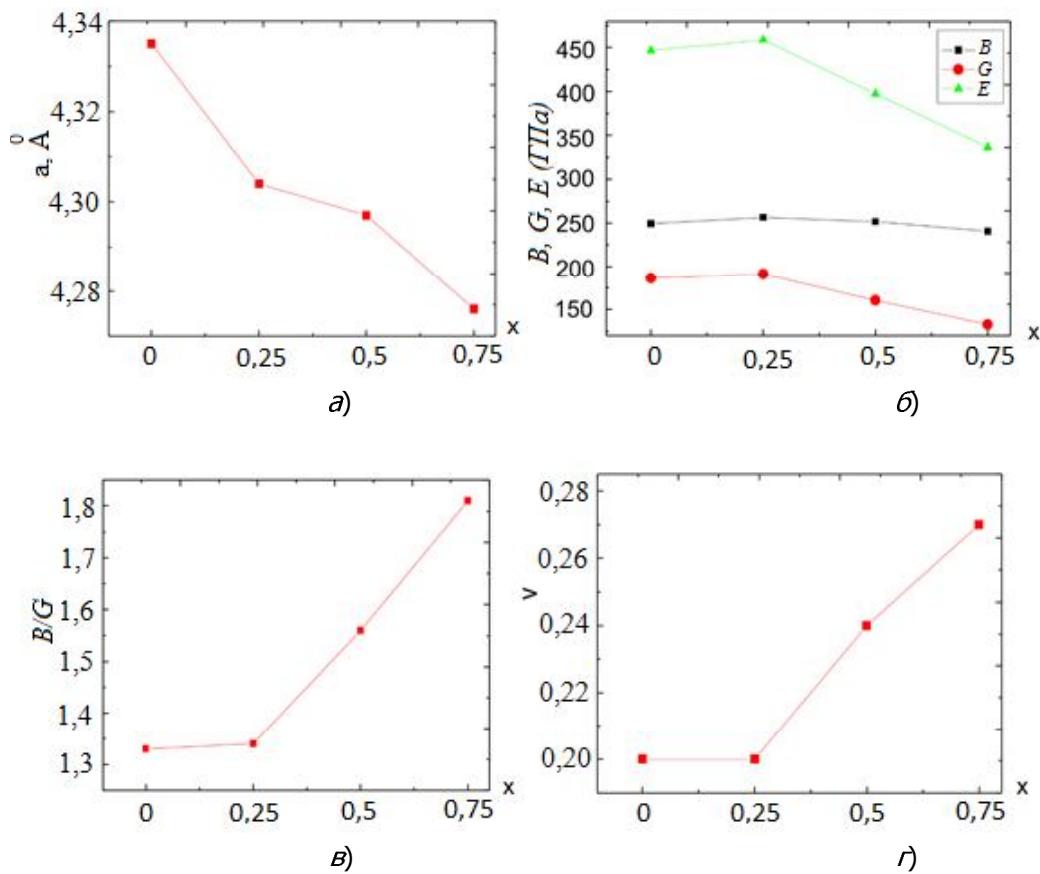


Рис. 5. Зависимость от содержания углерода в  $TiC_{1-x}O$ : параметра решетки (а); объемного модуля  $B$ , модуля сдвига  $G$ , модуля Юнга  $E$  (б); отношения  $B/G$  (в); коэффициента Пуассона (г)

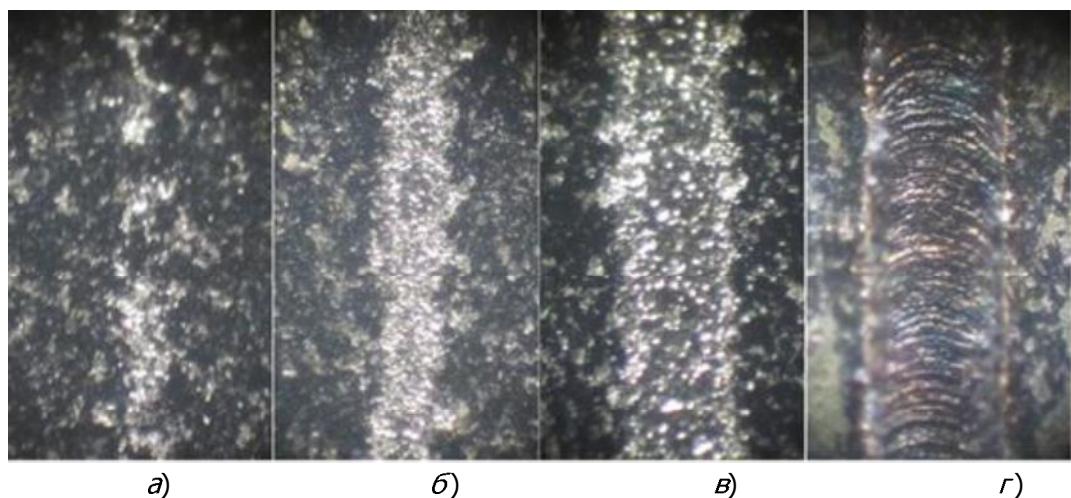


Рис. 6. Изображения поверхности карбида титана, полученные с помощью оптической микроскопии (коэффициент увеличения 1000) с плотностью энергии лазерного излучения 2,06  $\text{Дж}/\text{см}^2$  (а); 2,38  $\text{Дж}/\text{см}^2$  (б); 3,18  $\text{Дж}/\text{см}^2$  (в); 6,36  $\text{Дж}/\text{см}^2$  (г)

Испытания на твердость и модуль упругости осуществлялись методом наноиндентирования в Межкафедральном ресурсном центре коллективного пользования. Анализ рис. 6 показывает, например, что при плотности лазерного излучения в интервале энергий 2,06–3,18 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности карбида титана в зоне прямого действия (см. рис. 6, *а*, *б*, *в*) наблюдается рост центров структурообразования. В зависимости от плотности энергии излучения и скорости охлаждения размер зародышей на поверхности карбида титана в зоне прямого действия лазерного излучения колеблется от 5 мкм до 20 мкм. Это значительно больше, чем известные размеры зародышей [4]. Наблюданное различие следует связывать с тем, что на рис. 6 представлены не начальные этапы образования зародышей, а микроструктуры, сложившиеся в результате процессов диффузии атомов между соседними кластерами карбида титана.

На рис. 6 присутствуют также наведенные нано/микроструктуры (как в области прямого воздействия, так и вне лазерного луча), возникшие при осаждении продуктов абляции на поверхности карбида титана, а также в области температурного влияния. С последними мы связываем наблюдавшиеся эффекты наноструктурирования, о которых речь пойдет ниже.

Изучение топографии микроструктур на поверхности карбида титана с использованием метода АСМ показало, в частности, что в зоне прямого лазерного воздействия (рис. 7) среднеквадратическая шероховатость составила 286 нм.

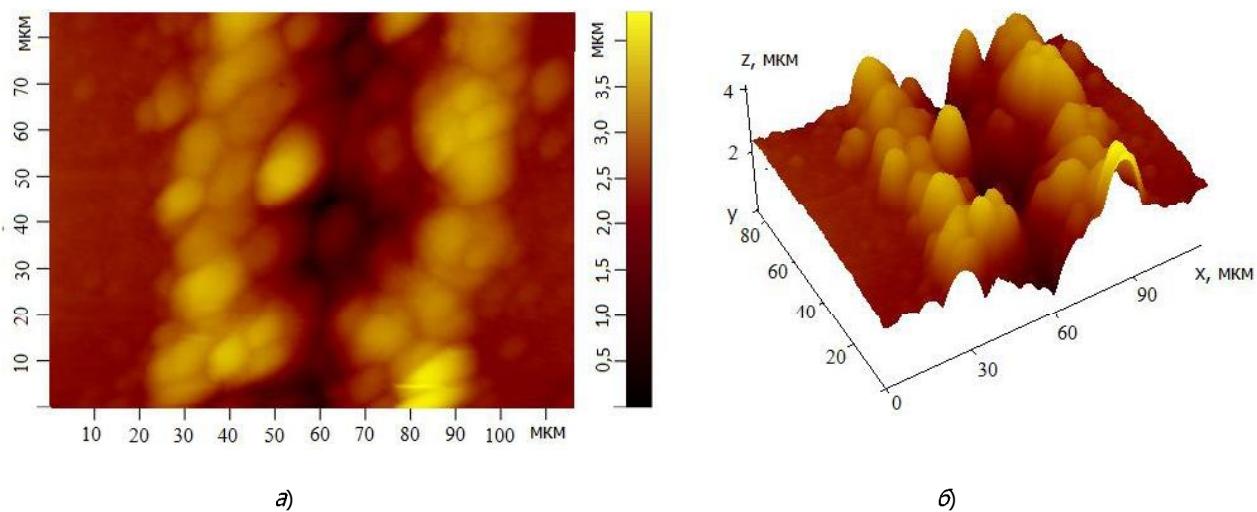


Рис. 7. ACM-профили микроструктур на поверхности карбида титана после лазерного воздействия двенадцатью лазерными импульсами длительностью 40 нс и плотностью энергии 2,38 Дж/см<sup>2</sup>: двух- (*а*) и трехмерные (*б*)

Более подробное представление о текстуре, волнистости и шероховатости получено в результате изучения данной топографии статистическими методами. Исследование двухмерного ACM-профиля поперек лазерной дорожки (рис. 7, *а*) на образце позволило получить данные, приведенные во втором столбце табл. 3.

Анализ рис. 7 позволяет утверждать, что при плотности энергии лазерного излучения 2,38 Дж/см<sup>2</sup> не наблюдается образование фракталов карбида титана. При снижении величины плотности энергии лазерного излучения до 2,06 Дж/см<sup>2</sup> наблюдается образование фракталов карбида титана, представленных на рис. 8, *а*. Средний размер кластеров — 5–10 мкм.

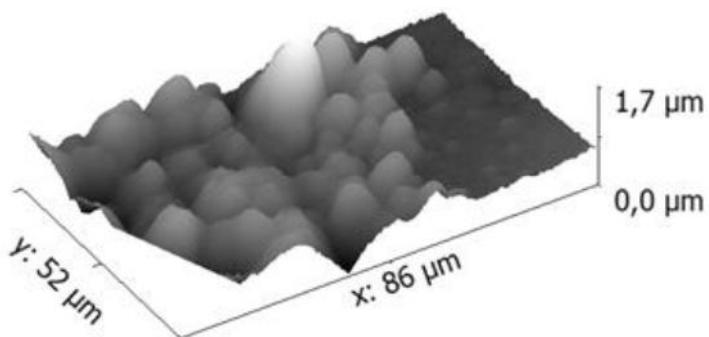
Изучение двухмерного ACM-профиля вдоль лазерной дорожки на образце (рис. 8, *б*) позволило получить данные о топографии зоны прямого влияния лазерного излучения, приведенные в третьем столбце табл. 3. Среднеквадратическая шероховатость составила 58 нм. Анализ формы распределения фракталов на поверхности зоны прямого влияния лазерного излучения с использованием ко-

эффективента асимметрии и эксцесса позволяет утверждать, что для них характерны плосковершинное распределение с умеренной асимметрией.

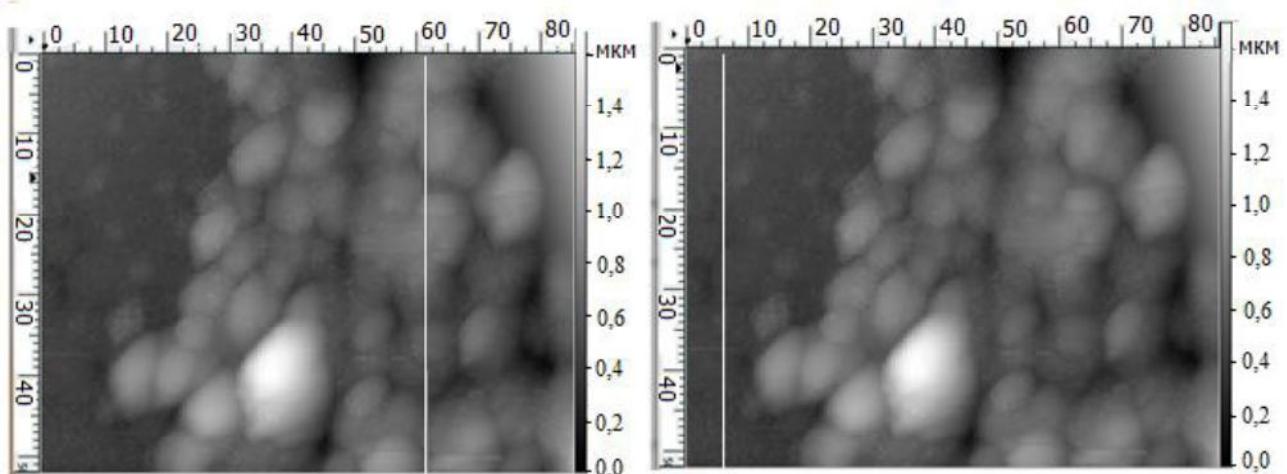
Таблица 3

## Амплитуды статистических параметров топографии поверхности, нм

Параметры	Амплитуда		
	Рис. 7	Рис. 8, б	Рис. 8, в
Средняя шероховатость	227	48	15
Среднеквадратическая шероховатость	286	58	19
Средняя максимальная высота пика шероховатости	391	83	35
Средняя максимальная глубина долины шероховатости	459	88	24
Коэффициент асимметрии $A_s$	0,269	0,238	0,624
Эксцесс $E_x$	2,709	2,238	3,445
Среднеквадратическая волнистость	1972	691	452



а)



б)

в)

Рис. 8. АСМ-профили микроструктур на поверхности карбида титана после лазерного воздействия двенадцатью лазерными импульсами длительностью 40 нс и плотностью энергии 2,06 Дж/см<sup>2</sup>: трех- (а) и двухмерные (б, в). Белая вертикальная линия показывает линию прохода кантелеевером

Наибольший интерес представляет топология поверхности в области температурного влияния, представленная на рис. 8, в. Образец сканировался кантileвером вдоль светлой вертикальной линии на расстоянии 50 мкм от центра лазерной дорожки. Среднеквадратическая шероховатость оказалась в три раза меньше, чем в зоне прямого действия, и составила 19 нм. Для фракталов на поверхности зоны теплового влияния характерно островершинное крайне асимметричное распределение.

Механические и деформационные характеристики в зонах прямого воздействия лазерного луча и областей температурного влияния изучались методом наноиндентирования. Типовая диаграмма нагружения индентора (алмазной пирамидкой Берковича) отражает этапы и параметры: нагружение, глубина внедрения, твердость, модуль Юнга и др. На рис. 9 представлены результаты изучения механических характеристик поверхности карбида титана, модифицированных лазерным воздействием.

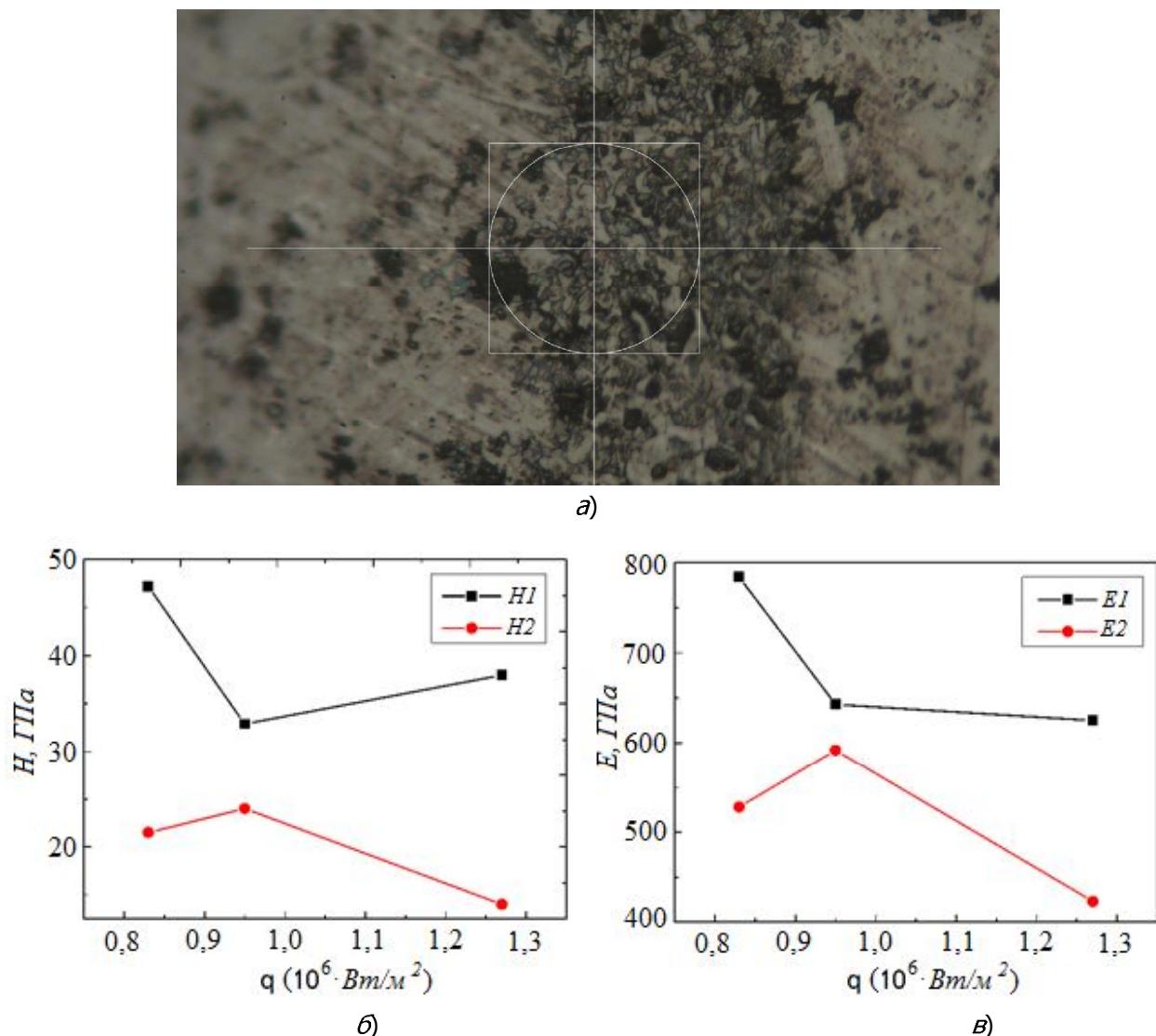


Рис. 9. Микрофотография поверхности образца с сеткой поля наноиндентирования (а); зависимости твердости (б) и модуля упругости Юнга (в) от плотности энергии лазерного воздействия двенадцатью лазерными импульсами длительностью 40 нс в зоне теплового влияния ( $H1$ ,  $E1$ ) и в зоне прямого воздействия ( $H2$ ,  $E2$ )

Анализ рис. 9 позволяет утверждать, что существует определенная зависимость значений твердости и модуля Юнга от плотности энергии лазерного воздействия. Можно считать установленным, что после воздействия двенадцатью лазерными импульсами длительностью 40 нс и плотностью энергии 2,06 Дж/см<sup>2</sup> твердость поверхности карбида титана возрастает до 47,2 ГПа — происходит наноструктурирование.

**Заключение.** В рассмотренных диапазонах энергий лазерного воздействия в зоне пятна лазерного облучения происходит оплавление карбида титана. При интенсивном лазерном облучении незначительная часть материала на поверхности горела в воздухе. В результате, на наш взгляд, нарушилась нестехиометрия по углероду, и поэтому твердость в пятне (на дорожке) снижается.

В зоне теплового влияния (ЗТВ) лазерного облучения (на расстоянии 60 мкм от центра пятна) изменяется структура карбида титана на поверхности. Твердость в этой зоне повышается до 1,5 раза при сравнении с исходной твердостью  $TiC$ [10]. Максимальная твердость в зоне достигает 47,2 ГПа. Данный результат, на наш взгляд, обусловлен эффектом наноструктурирования и требует более детального исследования.

Изучение состояния и перспектив лазерного наноструктурирования поверхности материалов показало необходимость установления оптимального режима лазерного излучения для различных материалов, особенно для инструментальных и конструкционных. Повышение их твердости в результате лазерного наноструктурирования имеет большое значение для развития технологий улучшения свойств материалов. Показано, что при лазерном облучении происходит быстрый процесс нагрева и охлаждения поверхности материала, изменяются структура кристаллов, размер зародыша — и, следовательно, меняются механические свойства поверхности материала.

В данном исследовании предпринята попытка моделирования из первых принципов атомной и электронной структуры при замещении кислородом углеродных позиций в карбиде титана и оценки упругих характеристик. Представлены результаты *ab initio* изучения атомной, электронной структуры и упругих характеристик карбида титана  $TiC$  и  $TiC_{1-x}O_x$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75$ ) с использованием теории функционала плотности. Показано, что рассчитанные упругие характеристики карбида титана хорошо согласуются с известными теоретическими и экспериментальными оценками.

## Библиографический список

1. Afanas'ev, Yu. V. Vaporization of Matter Exposed to Laser Emission / Yu. V. Afanas'ev, O. N. Krokchin // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 1967. — Vol. 25, № 4. — P. 639–645.
2. Афанасьев, Ю. В. Газодинамическая теория воздействия лазера на конденсированные вещества / Ю. В. Афанасьев, О. Н. Крохин // Труды ФИАН. — 1970. — Т. 53. — С. 118.
3. Завестовская, И. Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов / И. Н. Завестовская // Квантовая электроника. — 2010. — Т. 40, № 11. — С. 942–954.
4. Токарев, В. Н. Формирование наноструктур при лазерном плавлении поверхности твердых тел / В. Н. Токарев, В. Ю. Хомич, В. А. Шмаков // Доклады Академии наук. — 2008. — Т. 419, № 6. — С. 754–758.
5. Зарождение и рост наноструктур на поверхности твердого тела, оплавленного лазерным импульсом / С. И. Миколуцкий [и др.] // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6, № 11–12. — С. 65–69.
6. Формирование наноструктур на поверхности нитрида кремния под воздействием излучения  $F_2$ -лазера / К. Э. Лапшин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2008, № 1. — С. 43–49.
7. Agya, A. Structure, bonding, and adhesion at the  $TiC(100)/Fe(110)$  interface from first principles / A. Agya, E.-A. Carter // Journal of Chemical Physics. — Vol. 118, № 19. — P. 8982–8996.

8. Ультратонкие углеродные пленки на сапфире, выращенные методом лазерной аблации: синтез и АСМ-исследование / В. В. Илясов [и др.] // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2012. — Т. 12, №1 (62) вып. 1. — С. 31–35.
9. Беликов, А. В. Графитовыеnanoструктуры, формируемые в поле излучения glass: *Yb*-, *Er*-лазера на поверхности разных подложек / А. В. Беликов, А. В. Скрипник, Н. А. Зулина // Известия вузов. Физика. — 2012. — № 1. — С. 1–2.
10. Surface reconstruction of TiC (001) and its chemical activity for oxygen / H. Kuramochi [et al.] // Applied Physics Letters. — 1999. — Vol. 75, № 24. — P. 3784–3786.
11. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // Journal of Physics : Condensed Matter. — 2009. — Vol. 21, № 39. — P. 395502.
12. ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles / R. Golesorkhtabar [et al.] // Computer Physics Communications. — 2013. — Vol. 184, № 8. — P. 1861–1873.
13. Hill, R. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate / R. Hill // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1952. — Vol. 65. — P. 349.
14. Hill, R. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles / R. Hill // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 1963. — Vol. 11, № 5. — P. 357–372.
15. Influence of oxygen addition on the structural and elastic properties of TiC thin films / L.-S. Marques [et al.] // Plasma Processes and Polymers. — 2007. — Vol. 4. — P. 195–199.
16. First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of  $TiC_x$  and  $TiN_x$  / Z. Dridi [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2002. — Vol. 14, № 43. — P. 10237.
17. Holliday, J. E. Soft-X-ray valance state effects in conductors / J.-E. Holliday // Advance in X-ray Analysis. — 1970. — Vol. 13. — P. 136.
18. Structural studies of  $TiC_{1-x}O_x$  solid solution by Rietveld refinement and first-principles calculations / B. Jiang [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2013. — Vol. 204. — P. 1–8.
19. Илясов В. В. Изучение атомной, электронной структуры и упругих характеристик карбида титана из первых принципов / В. В. Илясов, Д. К. Фам, О. М. Холодова // Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-17) : сб. трудов 17-го междунар. симп. — Ростов-на-Дону : пос. Южный, 2014. — Вып. 17, т. 1. — С. 131–134.
20. Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations / Y. Li [et al.] // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. — 2011. — Vol. 54, № 12. — P. 2196–2201.
21. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN / Y. Yang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — Vol. 485, № 1. — P. 542–547.
22. Francisco, E. Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs / E. Francisco, M. Blanco, G. Sanjurjo // Physical Review B. — 2001. — Vol. 63, № 9. — P. 094107.
23. Gilman, J. Elastic constants of TiC and  $TiB_2$  / J. Gilman, B. Roberts // Journal of Applied Physics. — 1961. — Vol. 32, № 7. — P. 1405–1405.
24. Pugh, S.-F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals / S.-F. Pugh // Philosophical Magazine. Series 7. — 1954. — Vol. 45. — P. 823–843.

Материал поступил в редакцию 20.11.2014.

## **References**

1. Afanas'ev, Y. V., Krokchin, O. N. Vaporization of Matter Exposed to Laser Emission. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1967, vol. 25, no. 4, pp. 639–645.

2. Afanasyev, Y. V., Krokhin, O. N. Gazodinamicheskaya teoriya vozdeystviya lazera na kondensirovannye veshchestva. [Gasdynamic theory of laser impact on condensed substance.] Trudy FIAN, 1970, vol. 53, 118 p. (in Russian).
3. Zavestovskaya, I. N. Lazernoe nanostrukturirovaniye poverkhnosti materialov. [Laser nanostructuring of materials surfaces.] Quantum Electronics, 2010, vol. 40, no. 11, pp. 942–954 (in Russian).
4. Tokarev, V. N., Khomich, V. Y., Shmakov, V. A. Formirovanie nanostruktur pri lazernom plavlenii poverkhnosti tverdykh tel. [Formation of nanostructures under laser melting of solid surface.] Doklady Akademii Nauk, 2008, vol. 419, no. 6, pp. 754–758 (in Russian).
5. Mikolutskiy, S. I., et al. Zarozhdenie i rost nanostruktur na poverkhnosti tverdogo tela, oplavленного лазерным импульсом. [Formation and growth of nanostructures on the surface of solids melted by laser pulses.] Nanotechnologies in Russia, 2011, vol. 6, no. 11–12, pp. 65–69 (in Russian).
6. Lapshin, K. E., et al. Formirovanie nanostruktur na poverkhnosti nitrida kremniya pod vozdeystviem izlucheniya F2-lazera. [Formation of nanostructures on the surface of silicon nitride under F2-laser irradiation.] Fizika i khimiya obrabotki materialov, 2008, no. 1, pp. 43–49 (in Russian).
7. Agya, A., Carter, E.-A. Structure, bonding, and adhesion at the TiC (100)/Fe (110) interface from first principles. Journal of Chemical Physics, vol. 118, no. 19, pp. 8982–8996.
8. Ilyasov, V. V., et al. Ul'tratonkie uglerodnye plenki na sapfir, vyrashchennye metodom lazernoy ablyatsii: sintez i ASM-issledovanie. [Ultrathin carbon films on sapphire grown by laser ablation: synthesis and AFM-study.] Vestnik of DSTU, 2012, vol. 62, iss. 1, pp. 31–35 (in Russian).
9. Belikov, A. V., Skripnik, A. V., Zulina, N. A. Grafitovye nanostruktury, formiruemye v pole izlucheniya glass: Yb-, Er-lazera na poverkhnosti raznykh podlozhek. [Graphite nanostructures formed in the radiation field glass: Yb-, Er-laser on the surface of various substrates.] Izvestiya vuzov. Fizika, 2012, no. 1, pp. 1–2 (in Russian).
10. Kuramochi, H., et al. Surface reconstruction of TiC (001) and its chemical activity for oxygen. Applied Physics Letters, 1999, vol. 75, no. 24, pp. 3784–3786.
11. Giannozzi, P., et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, vol. 21, no. 39, p. 395502.
12. Golesorkhtabar, R., et al. ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. Computer Physics Communications, 2013, vol. 184, no. 8, pp. 1861–1873.
13. Hill, R. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A. 1952, vol. 65, p. 349.
14. Hill, R. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1963, vol. 11, no. 5, pp. 357–372.
15. Marques, L.-S., et al. Influence of oxygen addition on the structural and elastic properties of TiC thin films. Plasma Processes and Polymers, 2007, vol. 4, pp. 195–199.
16. Dridi, Z., et al. First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of  $TiC_x$  and  $TiN_x$ . Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, vol. 14, no. 43, p. 10237.
17. Holliday, J. E. Soft-X-ray valance state effects in conductors. Advance in X-ray Analysis, 1970, vol. 13, p. 136.
18. Jiang, B., et al. Structural studies of  $TiC_{1-x}O_x$  solid solution by Rietveld refinement and first-principles calculations. Journal of Solid State Chemistry, 2013, vol. 204, pp. 1–8.
19. Ilyasov, V. V., Pham, D. K., Khodolova, O. M. Izuchenie atomnoy, elektronnoy struktury i uprugikh kharakteristik karbida titana iz pervykh printsipov. [Study on atomic and electronic structure, and elastic characteristics of titanium carbide from first principles.] Uporyadochenie v mineralakh i splavakh (OMA-17) : sb. trudov 17-go mezhdunar. simp. [Ordering in minerals and alloys (OMA-17): Proc. 17th Int. Symp.] Rostov-on-Don; t. Yuzhny, 2014, iss. 17, vol. 1, pp. 131–134 (in Russian).

20. Li, Y., et al. Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, vol. 54, no. 12, pp. 2196–2201.
21. Yang, Y., et al. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 485, no. 1, pp. 542–547.
22. Francisco, E., Blanco, M., Sanjurjo, G. Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs. *Physical Review B*, 2001, vol. 63, no. 9, p. 094107.
23. Gilman, J., Roberts, B. Elastic constants of TiC and TiB<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, no. 7, pp. 1405–1405.
24. Pugh, S.-F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine. Series 7*, 1954, vol. 45, pp. 823–843.

## **AB INITIO MODELING AND NANOSTRUCTURING OF TiC SURFACE BY LASER RADIATION\***

**V. V. Ilyasov, D. K. Pham**

*The processes of surface nanostructuring of titanium carbide by Nd radiation: YAG-laser with the wavelength of 1.06 microns is investigated. The laser pulse length is 40 ns, the travel rate is 10 mm / s. The radiation energy density on the surface of titanium carbide at the oscillation frequency of 2000 Hz is 2.06 ÷ 6.36 J / cm<sup>2</sup>. The results of ab initio study of the atomic, electronic structure, and the elastic characteristics of TiC and TiC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> (x = 0,25; 0,5; 0,75) are presented. The band structure of TiC calculated with the use of the density functional theory corresponds to a metal type. It is shown that the calculated elastic properties of titanium carbide are in good agreement with the known theoretical and experimental estimates. The study of the microstructures topography on the of titanium carbide surface using the atomic force microscopy (AFM) shows that in the area of the direct laser action, the roughness is 0.254 μm. Mechanical properties in the direct laser impingement spots, and in the temperature exposure regions are investigated by the nanoindentation. The effect of nanostructuring is determined: the titanium carbide surface hardness goes up to 47.2 hPa after the laser action.*

**Keywords:** titanium carbide, structure modeling, atomic structure, electronic structure, laser action, effect of nanostructuring, hardness, elastic properties.

---

\* The research is done within the frame of the government task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for 2014.