

Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 Физика  
 ООП/ОПОП Физика конденсированного состояния  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
<i>Особенности взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl</i>

УДК 546.28:537.311.322:532.6

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Огнев Сергей Олегович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Л. А.	К.Ф.-М.Н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина В. А.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД	Сечин А. А.	К.Т.Н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	Д.Т.Н., профессор		

Томск – 2023 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП/ОПОП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
<b>УК(У)-1</b>	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий.
<b>УК(У)-2</b>	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
<b>УК(У)-3</b>	Способен организовать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
<b>УК(У)-4</b>	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального
<b>УК(У)-5</b>	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
<b>УК(У)-6</b>	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
<b>ОПК(У)-1</b>	Способен применять фундаментальные знания в области физики для решения научно-исследовательских задач, а также владеть основами педагогики, необходимыми для осуществления преподавательской деятельности
<b>ОПК(У)-2</b>	Способен в сфере своей профессиональной деятельности организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую деятельность для поиска, выработки и принятия решений в области физики
<b>ОПК(У)-3</b>	Способен применять знания в области информационных технологий, использовать современные компьютерные сети, программные продукты и ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (далее – сеть «Интернет») для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами профильной подготовки
<b>ОПК(У)-4</b>	Способен определять сферу внедрения результатов научных исследований в области своей профессиональной деятельности
<b>Профессиональные компетенции</b>	
<b>ПК(У)-1</b>	Способен самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области физики конденсированного состояния и решать их с помощью современной аппаратуры и информационных технологий с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта
<b>ПК(У)-2</b>	Способен свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения задач в профессиональной области и применять результаты научных исследований в проектной деятельности.
<b>ПК(У)-3</b>	Способен планировать и проводить фундаментальные исследования по проектам в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, модернизации современных и создания новых методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел

<b>ПК(У)-4</b>	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научных исследований
<b>ПК(У)-5</b>	Способен методически грамотно строить планы лекционных и практических занятий по разделам учебных дисциплин и публично излагать теоретические и практические разделы дисциплин в соответствии с утвержденными учебно-методическими пособиями при реализации программ бакалавриата в области физики
<b>ПК(У)-6</b>	Способен руководить научно-исследовательской деятельностью в профессиональной области обучающихся по программам бакалавриата



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий  
Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика  
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП/ОПОП  
\_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
(Подпись) (Дата)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОБМ11	Огнев Сергей Олегович

Тема работы:

<i>Особенности взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl</i>	
<i>Утверждена приказом директора (дата, номер)</i>	№ 27-78/с от 27.01.2023

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Кремний адсорбированный на поверхности (001), (110) и (111) соединений AlN. TiN и TaN
<b>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке</b> <i>(аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе)</i>	Защитные покрытия на основе соединения TiN Основы первопринципных методов исследования твердых тел Адсорбция кремния на низкоиндексных поверхностях соединений TiN, TaN, AlN Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе
<b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Социальная ответственность	Сечин Андрей Александрович
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина Вероника Анатольевна

<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:</b>
Основы первопринципных методов исследования твердых тел

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Леонид Александрович	к.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению обучающийся:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Огнев Сергей Олегович		

Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика  
 Уровень образования магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики  
 Период выполнения \_\_\_\_\_ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Обучающийся:

Группа	ФИО
0БМ11	Огнев Сергей Олегович

Тема работы:

*Особенности взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl*

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.11.2022	Литературный обзор по теме ВКР	15
30.04.2023	Методы исследования	15
01.06.2023	Результаты исследований. Обработка результатов.	40
01.06.2023	Финансовый менеджмент, ресурс эффективность и ресурсосбережение	15
01.06.2023	Социальная ответственность	15

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Леонид Александрович	к.ф.-м.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП/ОПОП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ11	Огнев Сергей Олегович		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 126 с., 31 рис., 14 табл., 125 источников, 2 приложения

Ключевые слова: титан, тантал, алюминий, азот, кремний, поверхность, расчеты из первых принципов.

Объектом исследования является кремний, адсорбированный на поверхностях (001), (110) и (111) соединений TiN, AlN и TaN со структурой NaCl.

Цель работы – установление особенностей взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl.

В ходе работы проводились релаксация решеток TiN, TaN, AlN без и с адсорбированным атомом кремния на различных поверхностях этих соединений; расчеты энергий связи атома кремния на поверхности; расчеты поверхностных энергий рассмотренных соединений; исследование коробления атомных слоев в соединениях; расчеты переноса заряда по Бадеру.

В результате исследования установлено влияние кремния на относительное смещение атомов в поверхностном слое в направлении вдоль нормали к поверхности, на распределение валентной электронной плотности и на перенос заряда по Бадеру.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: расчетные суперячейки систем TiN, AlN, TaN, состоящие из 5 атомных слоев для гетерогенной поверхности (001), из 7 атомных слоев для гетерогенной поверхности (110) и из 10 чередующихся атомных слоев металла и азота для гомогенной поверхности (111).

Степень внедрения: результаты работы представлены на Международной конференции «Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения» и XX Международной конференции

студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для разработки износостойких нанокристаллических многокомпонентных покрытий на основе системы Ti-Al-N-Ta-Si в качестве первичной информации при интерпретации результатов экспериментальных исследований физических и механических свойств защитных покрытий.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в изучении особенностей процесса адсорбции кремния на поверхностях (001), (110) и (111) соединений TiN, AlN, TaN на микроскопическом уровне, что может быть использовано в дальнейшем для предсказания поведения кремния в многослойном покрытии Ti-Al-N-Ta-Si.

В будущем планируется проведение расчетов их первых принципов атомной и электронной структур пленочной многокомпонентной системы Ti-Al-Ta-N с кремнием, адсорбированном на поверхности.



## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	11
Глава 1 Защитные покрытия на основе соединения TiN .....	13
1.1 Микроструктура, механические и термические свойства соединения TiN .....	13
1.2 Влияние алюминия на свойства покрытия TiN .....	14
1.3 Модификация свойств покрытия Ti-Al-N .....	16
1.3.1 Легирование неметаллами III-IV групп (B, C, Si) .....	16
1.3.2 Легирование металлами III-VI групп (Y, Cr, V, Mo, Ta) .....	17
1.4 Защитные покрытия на основе системы $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ .....	20
1.5 Защитные покрытия на основе системы Ti-Al-Ta-Si-N .....	23
Глава 2 Основы первопринципных методов исследования твердых тел.....	26
2.1 Основные приближения .....	26
2.1.1 Адиабатическое приближение.....	27
2.1.2 Одноэлектронное приближение .....	28
2.1.3 Зонное приближение .....	32
2.2 Метод псевдопотенциала .....	32
2.2.1 Общая теория построения псевдопотенциала .....	33
2.2.2 Сохраняющий норму псевдопотенциал Вандербилята .....	37
2.3 Расчет переноса заряда по методу Бадера .....	41
Глава 3 Адсорбция кремния на низкоиндексных поверхностях соединений TiN, TaN, AlN .....	43
3.1 Атомная структура и поверхностная энергия соединений AlN, TiN и TaN .....	43
3.2 Влияние кремния на релаксацию поверхностей (001), (110), (111).....	46
3.3 Энергия связи атома кремния с поверхностями (001), (110), (111).....	48
3.4 Распределение валентной электронной плотности .....	50
3.5 Перенос заряда по Бадеру .....	53
Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	58

4.1 SWOT-анализ.....	60
4.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований .....	61
4.3 Планирование научно-исследовательских работ.....	61
4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	61
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	63
4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования.....	63
4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	67
4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	67
4.4.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ .....	68
4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы .....	68
4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	70
4.4.5 Накладные расходы .....	71
4.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .....	71
4.5 Выводы по главе.....	72
Глава 5 Социальная ответственность.....	74
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	76
5.2 Производственная безопасность.....	78
5.3 Экологическая безопасность.....	87
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	87
5.5 Выводы по главе.....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	92
Приложение А Fundamentals of first-principles calculations of solids.....	104
Приложение Б Валентные электронные плотности соединений TiN, TaN, AlN при адсорбции атома кремния на поверхности (001), (110) и (111) .....	123

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, несмотря на интенсивное развитие современного материаловедения, многие вопросы, связанные с проблемами трения и изнашивания, по-прежнему остаются актуальными. Возрастающие требования со стороны современной промышленности к фрикционным материалам заставляют искать новые пути улучшения их функциональных свойств, что достигается в том числе путем нанесения износостойких защитных покрытий. Одним из наиболее перспективных направлений является применение нанокристаллических многокомпонентных покрытий на основе твердого раствора Ti-Al-N, обладающих высокой твердостью в сочетании с термической стабильностью и стойкостью к окислению. В частности, одновременное введение тантала и кремния в нанокристаллическую композицию Ti-Al-N позволит создавать покрытия с улучшенными свойствами, характерными для систем  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  (высокая трещиностойкость, термостойкость и стойкость к окислению) и системы  $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$  (нанокристаллическая структура и высокая твердость. Изучение влияния легирующих элементов на покрытие Ti-Al-N позволит получить информацию о начальных стадиях формирования различных фаз композита с данными легирующими элементами и значительно ускорит поиск оптимального состава многокомпонентных покрытий с повышенными характеристиками.

Целью данной работы является установление особенностей взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить современное состояние вопроса о взаимодействии атома кремния с соединениями AlN, TiN и TaN со структурой NaCl.
2. Ознакомиться с теорией функционала электронной плотности и методом псевдопотенциала.

3. Провести оптимизацию параметров кристаллической решетки соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl и релаксацию положений атомов на их поверхностях (001), (110) и (111).

4. Рассчитать поверхностную энергию поверхностей (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN.

5. Рассчитать энергию связи кремния и распределение электронной плотности на поверхностях (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN.

6. Провести анализ полученных результатов и выявить особенности взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN.

На основании результатов данной работы, на защиту выдвигаются следующие положения:

1. Взаимодействие кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl характеризуется положительной энергией связи и формированием ковалентно-ионных связей между атомами кремния и поверхности. На всех рассмотренных поверхностях наблюдается перенос электронного заряда к адсорбированному кремнию от ближайших атомов металла и от кремния к ближайшим атомам азота. Исключение составляет поверхность AlN(001) при адсорбции кремния вблизи двух атомов азота и двух атомов алюминия – перенос заряда наблюдается только от азота к кремнию.

2. Адсорбция кремния вызывает коробление поверхностных слоев гомогенных поверхностей и усиливает коробление на гетерогенных поверхностях, меняя во многих случаях знак релаксации. Наибольшее коробление первых двух поверхностных слоев всех рассмотренных соединений наблюдается при адсорбции кремния на азотном окончании гомогенной поверхности (111).

## **Глава 1 Защитные покрытия на основе соединения TiN**

Одним из методов повышения прочностных свойств материалов, используемых в промышленности, является нанесение защитных износостойких покрытий. Данные покрытия позволяют повысить твердость материала и повлиять на его пластичные свойства. Одним из таких покрытий является бинарное соединение на основе нитрида титана [1]. Помимо улучшения прочностных характеристик, данное соединение вносит и негативное влияние, выраженное в виде усиления окислительных процессов и повышения коэффициента трения материала с покрытием, что несколько снижает максимальную эффективность нанесения нитрида титана. В совокупности это приводит к необходимости разработки новых покрытий, обладающих улучшенными свойствами [2].

### **1.1 Микроструктура, механические и термические свойства соединения TiN**

Соединение TiN применяется в виде тонкого покрытия (менее 5 мкм) в том числе для упрочнения и защиты поверхностей деталей механизмов. TiN имеет твердость по Виккерсу 1800-2100, модуль упругости 251 ГПа, коэффициент теплового расширения  $9,35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и температуру сверхпроводящего перехода 5,6 К [3, 4]. Типичное образование TiN имеет кристаллическую структуру типа NaCl (рисунок 1.1) со стехиометрическим соотношением атомов 1:1, при этом соединения  $\text{TiN}_x$  с  $x$  от 0,6 до 1,2 являются термодинамически устойчивыми [5].

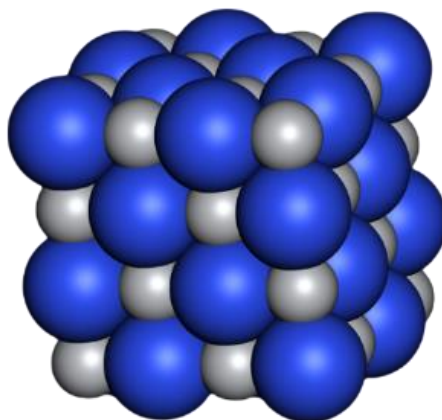


Рисунок 1.1 – Структура TiN по типу NaCl. Синим цветом показаны атомы титана, серым – азота

## 1.2 Влияние алюминия на свойства покрытия TiN

Одним из эффективных методов нивелирования негативных характеристик покрытия на основе нитрида титана является введение алюминия с последующим образованием покрытия Ti-Al-N, которое обладает повышенной твердостью и износостойкостью при высокой окислительной стойкости.

Нитрид титана в равновесных условиях обладает ГЦК-структурой NaCl B1 (c-TiN), нитрид алюминия – структура вюрцита B4 (w-AlN). Различие в кристаллических структурах приводит к низкой, порядка 2 ат.%, растворимости нитрида алюминия в нитриде титана при 1000°C [6]. Методики осаждения покрытия из паровой фазы в виде магнетронного распыления или дугового испарения предполагают высоконеравновесные условия, при которых образуется твердый раствор  $Ti_{1-x}Al_xN$  с концентрацией алюминия  $x \sim 63$  ат.% [7]. Высокие скорости охлаждения или осаждения приводят к образованию твердого раствора Ti-Al-N, в котором ГЦК подрешетка AlN представлена за счет замещения атомами алюминия атомов титана в решетке нитрида титана, что представлено на рисунке 1.1 [8].

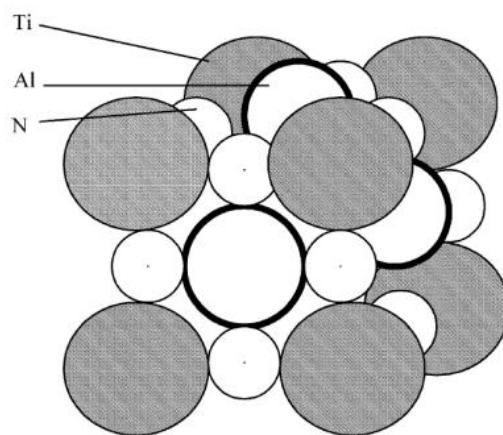


Рисунок 1.2 – Структура твердого раствора Ti-Al-N. Серыми кругами показаны атомы титана, белыми большими – атомы алюминия, белыми малыми – атомы азота

Концентрация алюминия в покрытии  $Ti_{1-x}Al_xN$  варьируется в промежутке от 60 до 70 ат. % за счет энергетической выгоды этих концентраций [9]. Увеличение концентрации алюминия приводит к уменьшению параметра с  $4,24 \text{ \AA}$  до  $4,17 \text{ \AA}$  в предельных значениях концентраций [10], что приводит к упрочнению покрытия [11]. Повышение концентрации алюминия в покрытии  $Ti_{1-x}Al_xN$  позволяет достичь твердости  $\sim 40 \text{ ГПа}$  [12]. Превышение 70 ат.% алюминия ведет к образованию в покрытиях гексагональной фазы вюрцита ( $w\text{-AlN}$ ), обладающей меньшей твердостью, чем  $c\text{-AlN}$ , что приводит к снижению твердости всего покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$  [13].

Повысить твердость покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$  возможно с помощью отжига в вакууме или инертном газе при температурах от 700 до 950 °С. Эффект упрочнения связан со спиноидальным разложением метастабильного твердого раствора  $Ti_{1-x}Al_xN$  с однофазной ГЦК решеткой на домены  $c\text{-TiN}$  и  $c\text{-AlN}$  [14] с различными параметрами решетки. Необходимость когерентности решеток нитридов приводит к дисторсии кристаллической решетки покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$ , что затрудняет движение дислокаций и приводит к повышению твердости покрытия. С другой стороны, при температуре выше 750 °С происходит

окисление покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$  с образованием двухслойной оксидной окалины: верхний слой из оксида алюминия снижает скорость дальнейшей диффузии кислорода в покрытие, нижний слой из оксида титана обладает пористой структурой и ухудшает адгезию оксида, что приводит к его отслоению и скалыванию [15].

Рост температуры до 900 °С и более сопровождается превращением метастабильной фазы  $c-AlN$  в стабильную фазу вюрцита  $w-AlN$ , что приводит к образованию микротрещин в покрытии [16], основное негативное воздействие которых заключается не только в уменьшении прочностных характеристик, но и снижении стойкости покрытия к окислению за счет повышения диффузии кислорода в местах образования микротрещин [17].

Данные явления несколько ограничивают использование отжига для повышения твердости покрытия  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Поэтому были предложены методы легирования покрытия дополнительными элементами для создания четырех-, пяти- и более элементных композитных систем.

### **1.3 Модификация свойств покрытия Ti-Al-N**

Рассмотрение начнем с легирования покрытия Ti-Al-N одним элементом для создания четырех элементной композитной системы.

#### **1.3.1 Легирование неметаллами III-IV групп (B, C, Si)**

Одним из вариантов легирующих элементов являются неметаллические элементы, такие как бор, углерод и кремний. Атомы этих элементов внедряются в подрешетку азота [18-21], что приводит к появлению аморфных фаз BN,  $Si_3N_4$  и графита на границах зерен кубического Ti-Al-N и уменьшению размера этих зерен. В результате образуется нанокompозитная структура, обладающая большей твердостью, чем покрытие без легирования неметаллом. Кроме того, легирование вышеуказанными неметаллами предотвращает разрушение покрытий Ti-Al-N за счет замедления появления фазы анатаза с последующим превращением в рутил [15, 22, 23].



### 1.3.2 Легирование металлами III-VI групп (Y, Cr, V, Mo, Ta)

Другой подход заключается в легировании покрытия Ti-Al-N металлами III-VI групп, например, иттрий, хром, ванадий, молибден, тантал. В отличие от неметаллов, эти элементы замещают атомы титана или алюминия в подрешетке металла, что позволяет варьировать электронную конфигурацию атомов в виде числа электронов и заполненности *d*- и *f*-состояний, изменяя тем самым характер химических связей, от которых напрямую зависят прочностные характеристики покрытия.

Добавление до 1 ат. % иттрия приводит к:

- уменьшению размеров столбчатых зерен с сохранением кубичности структуры [24],
- повышению твердости покрытия на  $\approx 33$  ГПа,
- снижению сжимающих напряжений [25].

В покрытиях Ti-Al-N, легированных иттрием до 1 ат. %, наблюдается повышение скорости роста зерен  $Al_2O_3$ , выступающих в виде защитного слоя от проникновения кислорода вглубь покрытия – повышение стойкости к окислению [26].

Увеличение содержания иттрия от 2 до 9 ат. % приводит к разделению фаз в покрытии на кубическую и вюрцитную, что, как уже писалось выше, снижает прочностные характеристики покрытия [27].

Использование хрома в качестве легирующего элемента приводит к незначительному повышению прочности покрытия за счет твердорастворного упрочнения [28] и снижению коэффициента трения [29]. Авторами работы [30] было показано, что покрытия, легированные хромом, обладают хорошей стойкостью к окислению. Также смешивание оксидов хрома и алюминия на поверхности покрытия приводит образованию пленок, улучшающих трибологические свойства покрытия. В работах [31] и [32] установлена обратная корреляция между содержанием хрома в покрытии и скоростью образования вюрцитной фазы  $w-AlN$  в покрытии Ti-Al-N во время отжига при температурах выше  $1000^\circ C$ .

Легирование ванадием в малых количествах приводит к формированию двухфазной структуры: ГЦК фаза и вюрцит. Повышение концентрации ванадия до 25 ат.% стабилизирует ГЦК фазу вплоть до формирования однофазной структуры [33]. Кроме того, увеличение концентрации ванадия приводит к росту твердости от 21 до 28 ГПа и уменьшению сжимающих напряжений с 690 до 330 МПа [34]. Испытания при температуре 700 °С показали снижение коэффициента трения с 0,85 до 0,27 при увеличении концентрации ванадия от 2 до 25 ат. % [35]. Это объясняется образованием смазывающего слоя с фазой Магнели  $V_2O_5$  [36]. Дальнейшее повышение температуры в эксперименте показало восстановление  $V_2O_5$ , сопровождавшегося увеличением коэффициента трения.

Результаты легирования покрытия Ti-Al-N молибденом представлены в работе [37], из которых следует отсутствие влияния малого количества молибдена на формирование новых фаз по сравнению с ванадием, иттрием и хромом. Изменения в структуре покрытия начинается при повышении концентрации молибдена до 12,1 ат. % и заключается в перестройки блочных структур в столбчатые, сопровождаемое ростом твердости до ~ 41 ГПа. Дальнейшее увеличение концентрации молибдена до 27 ат.% и выше приводит к выделению вторичной ГЦУ фазы  $Mo_2N$  с твердостью в 29,4 ГПа, что превосходит таковую у покрытия Ti-Al-N, равной 24,6 ГПа. Кроме того, добавление молибдена приводит к уменьшению размеров зерен покрытия. В результате наблюдается рост твердости покрытий T-Al-Mo-N [38] и уменьшение коэффициента трения и интенсивности износа за счет наличия в решетке фазы Магнели [39].

Легирование покрытия Ti-Al-N элементами IV и V групп, такими, как цирконий, ниобий и тантал, является достаточно перспективным методом повышения прочностных характеристик.

Добавление циркония приводит к замедлению образованию фазы вюрцита [40], что является причиной повышения твердости покрытия до значений ~ 40 ГПа в диапазоне от 700°С до 1000°С [41, 42]. Помимо этого, в

результате легирования цирконием, в покрытии образуется барьерный слой, препятствующий окислению покрытия.

В результате легирования ниобием в концентрациях от 0 до 61 ат.%, прочностные свойства покрытия несколько снижаются за счет перестройки текстуры с (111) на (200) [43] и изменению типа связей на ковалентные. В совокупности это повышает пластичность покрытия и изменяет тип разрушения покрытия на вязкое разрушение [44]. Ниобий также снижает скорость образования фазы вюрцита, что позволяет повысить температуру, при которой сохраняется кубическая фаза Ti-Al-Nb-N вплоть до 1450 °C [45].

Легирование танталом считается одним из самых перспективных на сегодняшний день [46-50]. Это связано с изменением электронной структуры покрытия при добавлении тантала [51], что совместно с высокой энергией активации диффузии атомов тантала приводит к повышению термической стабильности покрытия на ~ 200 – 300°C до ~ 1200°C [46]. Кроме того, добавление тантала приводит к снижению подверженности к окислению за счет как образования на поверхности покрытия оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, обогащенных танталом, так и уменьшению количества вакансий в решетке за счет замещения атомов титана атомами танталами. Последнее приводит к снижению массопереноса в решетке к границе нитридного слоя [48]. Авторами работы [52] установлена смена ориентации покрытия Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>N с (111) на (200), что также наблюдается при легировании ниобием [43], при концентрациях тантала вплоть до 37 ат.%. Это приводит к уменьшению размеров зерен, которое в совокупности с упругой дисторсией кристаллической решетки, повышает твердость покрытия до 31,2 ГПа при концентрации тантала, равной 21 ат.%.

Авторами теоретических работ [53, 54] было установлено, что четырехкомпонентные покрытия Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>N имеют повышенные вязкость разрушения и пластичность по сравнению с трехкомпонентным покрытием Ti-Al-N. Это явление представляет интерес за счет характерной хрупкости нитридов переходных металлов [55].

В работах [54, 56] проводилась экспериментальная оценка вязкости разрушения покрытий  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  с помощью отношений  $H/E$ . Было установлено, что концентрации тантала 15 ат. % и 37 ат. % соответствуют максимальным значениям отношения  $H/E$ , равными 0,085 и 0,095, соответственно. Интерпретировать данные значения следует как резкое повышение твердости покрытия и снижении его упругих свойств.

В работе [57] исследовались покрытия  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  при концентрации тантала от 7 до 28 ат. %. Результатом исследования является установление максимального значения вязкости разрушения, равного  $4,7 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ , при концентрации тантала 15 ат.%. Последующее увеличению концентрации легирующего элемента приводит к снижению значения вязкости разрушения. Наличие данного максимума объясняется содержанием в покрытии дополнительных фаз, в частности, за счет сверхстехиометрического содержания азота, образуется фаза  $Ta_5N_6$ .

Из работы [26] следует, что легирование танталом покрытий Ti-Al-N повышает трибологические характеристики при высоких температурах.

На основе работы [58] установлено, что образование субстехиометрической фазы рутила  $(Ti, Ta)_nO_{2n-1}$  при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  обуславливает снижение сдвиговой прочности оксидного слоя и уменьшение коэффициента трения покрытий  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  с увеличением концентрации тантала.

#### **1.4 Защитные покрытия на основе системы $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$**

Легирование является не единственным способом повышения прочностных характеристик покрытия. Другим способом является создание многослойных композиций из чередующихся слоев металлов. Результатом создания такого покрытия является многослойная структура с уникальными свойствами. Одной из общих особенностей таких многослойных покрытий является наличие границ раздела между слоями, взаимодействие которых приводит к деформационному упрочнению и как следствие, к повышению износостойкости покрытия. Деформационное упрочнение достигается путем

скольжения дислокаций и их взаимодействие с границами разделов [59-63]. Упрочнение за счет движения дислокаций происходит в результате скопления последних в областях наличия энергетических барьеров [62]. Согласно закону Холла-Петча [63, 64], материалы с размерами зерен  $d$ , не превышающие 10 нм, в случае пластической деформации, увеличивают свои прочностные характеристики (рисунок 1.3 [65]) за счет взаимодействия атомов на границах зерен. Влияние дислокаций мало заметно за счет сложностей с их генерацией в таких мелкозернистых материалах.



Рисунок 1.3 – Зависимость твердости покрытий от размера зерна  $d$  [65]

Взаимодействие трещин с границами раздела между слоями также является механизмом упрочнения многослойных композиций. Данное взаимодействие возникает в результате механического воздействия на покрытие [66, 67]. На рисунке 1.4 показана трещина, зарождающаяся на поверхности покрытия, которая расщепляется или отклоняется на границах зерен или фаз внутри слоя, а также на границах раздела между слоями [68-70]

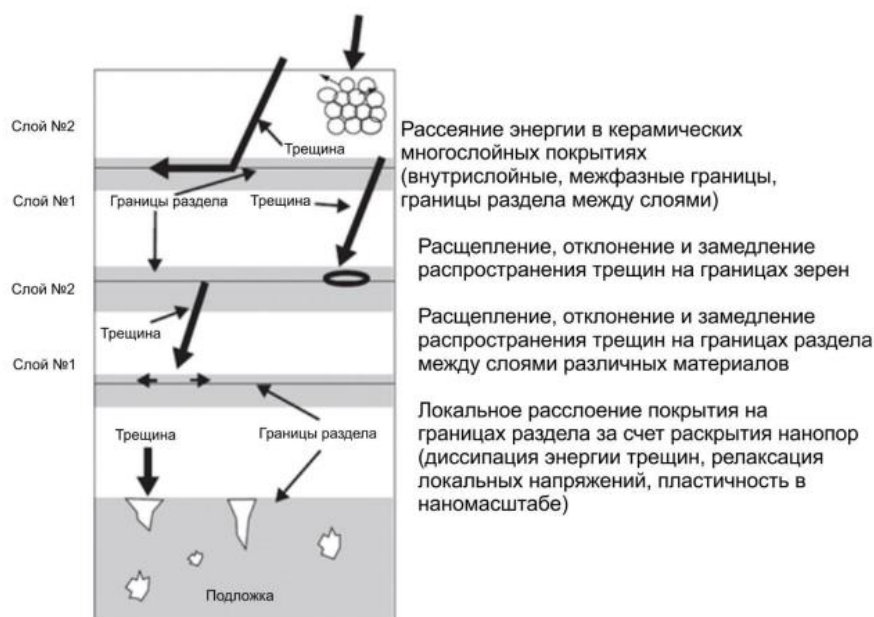


Рисунок 1.4 – Механизмы упрочнения в многослойных покрытиях [71]

В многослойных системах с чередующимися слоями распространение трещин предотвращается за счет появления и роста столбчатых зерен [72-74], ограничение роста которых приводит к снижению шероховатости поверхности покрытия [75].

Механические характеристики многослойных покрытий сильно зависят от толщины бислоя [76]. В работе [77] показано, уменьшение толщины бислоя покрытий TiAlTaN/Ta до 140 нм приводит к снижению шероховатости поверхности и как результат – уменьшению их коэффициента трения и адгезионного износа. В работе [78] установлена зависимость твердости и модуля упругости покрытия от толщины бислоя. В работе [79] представлены результаты исследования композиции из чередующихся слоев TiAlTaN и TaAlN, согласно которым данная композиция характеризуется высокой твердостью, плотной структурой зерен и стабилизированным фазовым составом, даже при высоких концентрациях Ta, которые оказывают значительное влияние на свойства покрытий [80-82]. В работе [83] проведено сравнение твердости однослойных покрытий Al-Cr-N и Ti-Al-Ta-N и многослойной композиции Al-Cr-N/Ti-Al-Ta-N, из которого следует повышение твердости композиции на 7 и на 3 ГПа по сравнению с

однослойными покрытиями соответственно. Авторами работы [84] обнаружено возрастание внутренних напряжений при увеличении толщины покрытия, при этом при толщине многослойного покрытия AlCrN/TiAlTaN свыше 4 мкм ожидаемое влияние толщины на внутренние напряжения и механические характеристики отсутствует, что следует из результатов работы [85]. В настоящее время подавляющее большинство исследований многослойных структур на основе  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  проводятся для наноразмерных бислоев, характеризующихся повышенной твердостью [86, 87] и высокой степенью когерентности [88, 89].

### 1.5 Защитные покрытия на основе системы Ti-Al-Ta-Si-N

Увеличение содержания тантала в твердом растворе Ti-Al-Ta-N снижает прочность связей Ta-N и Al-N [51]. Последнее приводит к снижению твердости покрытий Ti-Al-Ta-N по сравнению с Ti-Al-N [54, 90]. Кроме того, микроструктура покрытий Ti-Al-Ta-N состоит из крупных столбчатых зерен с прямыми границами [19], что может способствовать распространению трещин в покрытиях при циклическом нагружении и быстрой диффузии кислорода внутрь при повышенных температурах.

Одним из эффективных способов решения этой проблемы является формирование нанокристаллической структуры в покрытиях на основе Ti-Al-Ta-N, в том числе, путем легирования неметаллическими элементами [19, 91, 92], в частности – кремнием, введение которого приводит к образованию аморфной фазы  $SiN_x$ , препятствующей росту зерен Ti-Al-N [93, 94]. В результате нанокристаллиты Ti-Al-N в покрытиях оказываются встроенными в аморфную матрицу  $SiN_x$ , которая обеспечивает значительное измельчение зерен до порядка 10 нм и менее. В результате наблюдается значительное увеличение твердости (>40 ГПа) [94, 95].

В работе [96] проводилось исследование структуры и механических свойств магнетронно-напыленных покрытий Ti-Al-Ta-N и Ti-Al-Ta-Si-N с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей

электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и наноиндентирования. Химические составы покрытий были  $Ti_{0.41}Al_{0.49}Ta_{0.10}N$  и  $Ti_{0.36}Al_{0.44}Ta_{0.10}Si_{0.10}N$ . Рентгеновское дифракционное исследование показало, что оба покрытия имеют кристаллическую структуру типа В1 с ГЦК кристаллической структурой (рисунок 1.5 [96]).

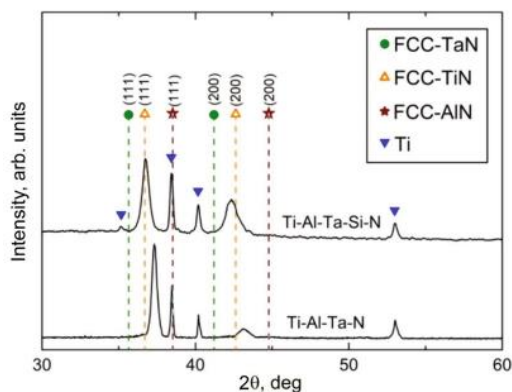


Рисунок 1.5 – Рентгеновские дифракционные картины покрытий [96]

Микроскопические исследования показали, что легирование покрытия Ti-Al-Ta-N кремнием приводит к изменению микроструктуры от ярко выраженной столбчатой до преимущественно мелкозернистой (рисунок 1.6). Авторами было обнаружено, что включение Si существенно повышает твердость покрытия Ti-Al-Ta-Si-N по сравнению с покрытием Ti-Al-Ta-N с одновременным повышением вязкости.

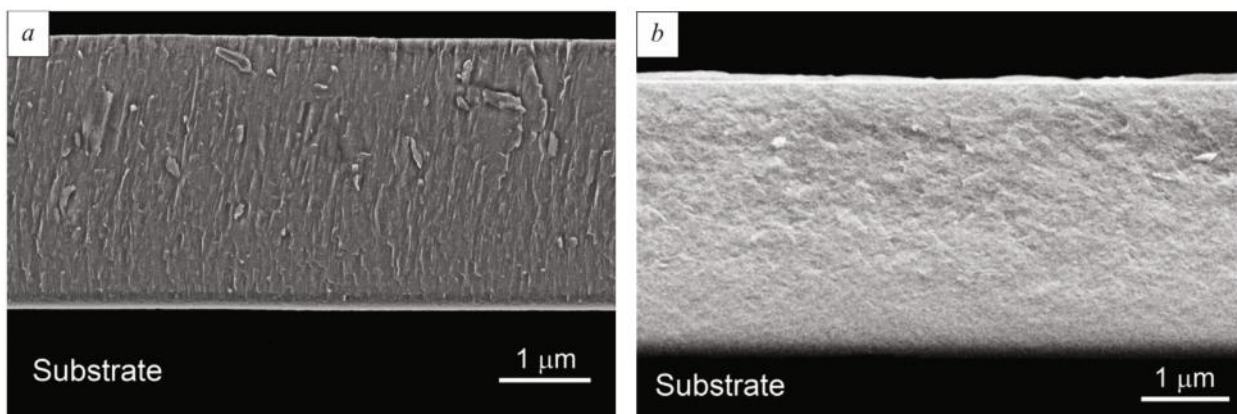


Рисунок 1.6 – Микрофотографии поперечного сечения РЭМ покрытий Ti-Al-Ta-N (a) и Ti-Al-Ta-Si-N (b). [96]



Включение атомов Si в решетку Ti-Al-Ta-N и образование нанокристаллической структуры привело к увеличению остаточных сжимающих напряжений в покрытии Ti-Al-Ta-Si-N, а также к увеличению твердости на 30%. Таким образом, благодаря выгодному сочетанию высокой твердости и улучшенной вязкости, покрытия Ti-Al-Ta-Si-N могут быть очень перспективными для защиты инструментов и компонентов в различных областях применения.

По этой причине исследование данного покрытия с помощью моделирование поможет не только объяснить взаимодействия между элементами, происходящими в покрытии и приводящие к изменению его свойств, но и стать основой как для подбора концентраций элементов в системе Ti-Al-Ta-Si-N с целью получения необходимых свойств для частной ситуации, так и для введения возможных ограничений и требований к методике создания данных систем.

С другой стороны, полноценное исследование системы Ti-Al-Ta-Si-N требует определенных временных затрат, превышающих время, имеющееся на получение данных и написание магистерской диссертации. По этой причине в рамках данной работы будет затронут первый этап в исследовании данной системы: моделирование наиболее простых и стабильных структурных единиц TiN, TaN и AlN, а также исследование особенностей взаимодействия кремния с данными системами.

## Глава 2 Основы первопринципных методов исследования твердых тел

В данной работе производились расчеты из первых принципов в пакете программ ABINIT с использованием приближений: адиабатического, одноэлектронного, зонного; решалось модифицированное с учетом приближений уравнение Шредингера – уравнение Кона-Шема; для описания кристаллического потенциала использовалась модель псевдопотенциала.

### 2.1 Основные приближения

Любое твердое тело является системой из  $\sim 10^{23}$  частиц на кубический сантиметр, которые непрерывно взаимодействуют между собой. Этот факт делает расчет энергетических уровней и волновых функций твердого тела без использования упрощающих предположений практически невозможным при современном развитии вычислительной техники [97].

Полный гамильтониан кристалла как совокупности электронов, ядер и их взаимодействия между собой и друг с другом, можно представить в виде:

$$\hat{H}_t = \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL}, \quad (2.1)$$

где  $\hat{T}_e$  и  $\hat{T}_L$  – операторы кинетической энергии электронов и атомных ядер, соответственно,  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eL}$ ,  $\hat{V}_{LL}$  – операторы взаимодействия электронов друг с другом, электронов с ядрами и ядер между собой, соответственно.

Представим эти операторы в виде (2.2). Будем рассматривать нерелятивистскую форму и не учитывать наличие спинов у электронов.

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, & \hat{T}_L &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2, \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, & \hat{V}_{eL} &= \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, & \hat{V}_{LL} &= \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где индексы  $i, j$  относятся к электронам; индексы  $I, J$  относятся к ядрам;  $Z$  – заряд ядра,  $e$  – заряд электрона.

В уравнении Шредингера

$$\hat{H}_t \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.3)$$

волновая функция  $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$  зависит от совокупности пространственных и спиновых координат ядер  $\{\vec{R}\}$  и электронов  $\{\vec{r}\}$  системы. Это существенно затрудняет разрешение задачи (2.3) вплоть до ее полной неразрешимости. Использование приближений позволяет частично нивелировать данную проблему. Остановимся на каждом приближении подробнее.

### 2.1.1 Адиабатическое приближение

Адиабатическое приближение или приближение Борна-Оппенгеймера [98] осуществляется через разделение системы на ядра, имеющие большую массу и положительный заряд, и электроны с малой массой и отрицательным зарядом. Существенная массовая разница приводит к значимым различиям между скоростями ядра и электронов, что позволяет с хорошей точностью рассматривать ядра атомов в состоянии покоя относительно движущихся вокруг них электронов. В результате такого приближения задача нахождения волновой функции системы (2.3) разделяется на две взаимосвязанные подзадачи поиска собственных значений отдельно для ядер и для электронов с учетом их взаимодействия между собой. Первая подзадача состоит в определении энергии электронной подсистемы  $E_n$  при фиксированных в положениях покоя ядрах. В уравнении Шредингера эти энергии будут использоваться в виде потенциальной энергии для ядер.

В случае, если собственные функции полного гамильтониана  $\hat{H}_t$  задаются в виде

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \quad (2.4)$$

то в итоге получим два уравнения:

$$\hat{H}_e \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL}) \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_n \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_L \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = (\hat{T}_L + \hat{V}_{LL}) \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = E_{n,\nu} \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}), \quad (2.6)$$

где индекс  $n$  – квантовые числа для описания состояний электронов,

индекс  $\nu$  – квантовые числа для описания состояния системы ядер.

В уравнении (2.5) используется электронный гамильтониан, зависящий параметрически от координат ядер системы.

Итогом разделения будут две связанные подзадачи о состояниях ядер (2.6) и электронов (2.5), определяющих энергию электронной подсистемы  $E_n$  в ситуации фиксированных координатах ядер  $\{\vec{R}\}$ .

### 2.1.2 Одноэлектронное приближение

Для упрощения задачи (2.5) были разработаны несколько методов расчета, первым из которых является метод Хартри-Фока или метод самосогласованного поля. Его идея состоит в том, что взаимодействие электрона с его окружением заменяется взаимодействием с неким усредненным полем  $V(\vec{r})$ , что позволяет свести квантовомеханическую задачу многих тел к решению одночастичного уравнения.

Недостатком данного метода является то, что уравнения Хартри-Фока не предполагают отнесения реальных электронов к определенным состояниям. Эти уравнения получены в результате аппроксимации волновой функции и дальнейшего варьирования орбиталей, входящих в волновую функцию таким образом, чтобы минимизировать энергию. Из анализа полученных уравнений следует, что каждая орбиталь есть собственная функция некоторого оператора, совпадающего с гамильтонианом электрона, движущегося в поле ядер и усредненном поле остальных  $N-1$  электронов. Это приводит к отсутствию строгого доказательства соответствия решения уравнений самосогласованного поля и физических величин.

Дальнейшее развитие метода Хартри-Фока заключается в создании теории функционала электронной плотности (ФЭП), суть идеи которой в расчете электронной плотности как функции трех координат вместо волновой функции системы электронов, каждый из которых обладает тремя пространственными координатами [99]. Метод функционала электронной плотности используется совместно с формализмом Кона–Шэма, в котором рассматриваются независимые электроны в некотором эффективном

потенциале, включающего статический потенциал атомных ядер с учетом обменного взаимодействия и электронной корреляции.

Существует несколько способов упрощения:

- приближение локальной плотности (ПЛП) — расчёт обменной энергии для пространственно-однородного электронного газа в рамках модели Томаса–Ферми;
- обобщенное градиентное приближение (ОГП) — рассчитывается обменно-корреляционный функционал от электронной плотности и ее первой пространственной производной.

В теории функционала плотности полная энергия  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}]$  системы взаимодействующих атомов и электронов является функционалом от атомных положений  $\{\mathbf{R}\}$  и электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ .

Плотность электронов можно выразить через занятые одночастичные орбитали  $\psi_i(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i(occ)}^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

где  $i$  – индекс состояний. Если функционал полной энергии  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}]$  минимизирован с учетом электронных степеней свободы  $\{\psi_i\}$ , мы восстанавливаем поверхность Борна-Оппенгеймера  $\Phi[\{\mathbf{R}\}]$ :

$$\Phi[\{\mathbf{R}\}] = \min_{\psi_i} E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}], \quad (2.8)$$

на которой находятся атомы. Производная  $\Phi[\{\mathbf{R}\}]$  по атомному положению  $\mathbf{R}^\mu$  дает силу  $\mathbf{F}^\mu$ ,

$$\mathbf{F}^\mu = -\nabla_{\mathbf{R}^\mu} \Phi[\{\mathbf{R}\}], \quad (2.9)$$

которая воздействует на атом  $\mu$ , связывающий электронную структуру со структурной оптимизацией и расчетами молекулярной динамики. Энергетический функционал делится на несколько слагаемых:

$$E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}] = E_{kin}[\{\psi_i\}] + E_H[\{\psi_i\}] + E_{xc}[\{\psi_i\}] + E_{ext}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}] + E_{ion}[\{\mathbf{R}\}], \quad (2.10)$$

где  $E_{kin}$  – кинетическая энергия невзаимодействующих электронов,

$E_H$  – энергия Хартри, то есть классическая кулоновская энергия взаимодействия электронов,

$E_{xc}$  – энергия обменной корреляции, которая содержит члены, вытекающие из принципа Паули, которая обусловлена отталкивающим кулоновским электрон – электронным взаимодействием и вкладом в кинетическую энергию взаимодействующих электронов. Например, в приближении локальной плотности  $E_{xc}[n]$  записывается в виде  $\int dr n(r)\varepsilon_{xc}(n(r))$ .  $E_{ext}$  – энергия взаимодействия электронов с ионами, которая описывается потенциалом  $1/r$  как в полностью электронных методах, так и в псевдопотенциалах,  $E_{ion}$  – классическая кулоновская энергия ионов [100].

Для получения одночастичных волновых функций  $\psi_i(\mathbf{r})$  проводится минимизация полной энергии с учетом нормировки

$$\int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad (2.11)$$

что приводит к уравнениям Кона-Шэма и нахождению собственных значений  $\varepsilon_i$  для собственных функций  $\psi_i(\mathbf{r})$ :

$$\hat{H}[n]\psi_i[n] = \varepsilon_i[n]\psi_i[n], \quad (2.12)$$

где все величины зависят от электронной плотности  $n$ .

В уравнении (2.10) гамильтониан  $\hat{H}$  можно представить в виде суммы соответствующих членов. Это позволяет искать собственное значение в виде:

$$(\hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

В представлении реального пространства члены по отдельности представляют собой:

- кинетическую энергию:  $\hat{T}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}}$  (2.14)

- внешний потенциал:  $V_{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} \frac{e^2 Z^{\mu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\mu}|}$  (2.15)

- потенциал Хатри:  $\Delta_{\mathbf{r}}V_H(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 n(\mathbf{r})$  (2.16)

- обменно-корреляционный–потенциал (ПЛП):

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.17)$$

Метод псевдопотенциала, о котором речь пойдет в дальнейшем, позволяет заменить  $\hat{V}_{ext}$  на  $\hat{V}_{ps}$  для каждого атома  $\mu$ .

Внешний потенциал  $\hat{V}_{ext}[\{\mathbf{R}\}]$ , а, следовательно, гамильтониан  $\hat{H}[\{\mathbf{R}\}]$  и волновые функции  $\psi_i(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$  явно зависят от положения  $\{\mathbf{R}\}$  всех атомов, которые меняются на определенных шагах для оптимизации структуры атома или каждого временного шага алгоритма молекулярной динамики. После того, как условие самосогласованности для электронной плотности выполнено, положения атомов перемещаются с помощью временного шага молекулярной статики или молекулярной динамики,  $\{\mathbf{R}(t)\} \rightarrow \{\mathbf{R}(t + \Delta t)\}$ . Таким образом, для  $N_{MD}$  шагов времени молекулы проблема собственных значений должна быть решена  $N_{MD}N_{iter}$  раз. Эти аргументы предполагают конкретную структуру цикла типичного метода первых принципов и конкретную последовательность вычисления различных элементов. Схема показана на рисунке 2.1.

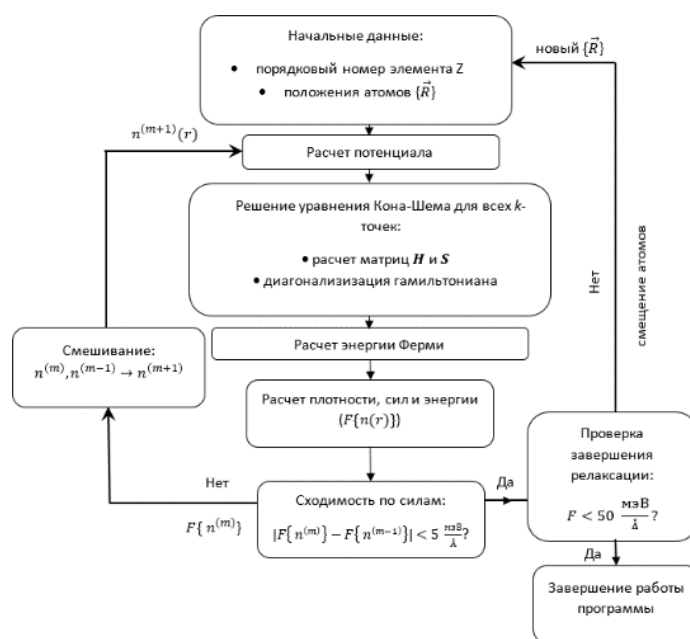


Рисунок 2.1 – Блок-схема для самосогласованного расчёта функционала электронной плотности

Типичные коды используют обменные корреляционные потенциалы в ПЛП, потенциалы Хедин и Лундквист или Воско, Вилк и Насейр, а также функционалы в ОГП, например, в форме Перью–Бурке–Ернцерхофа в виде

аналитических выражений, зависящих от плотности (и их производных в случае ОГП).

### 2.1.3 Зонное приближение

Помимо адиабатического и одноэлектронного приближений также используют зонное, которое заключается в выделении некоторой элементарной ячейки. Для этой ячейки составляется и решается уравнение Кона-Шема с использованием кристаллического потенциала. В рамках зонного приближения были разработаны на текущее время только два подхода для вычисления волновых функций электронов. Данные подходы эквивалентны, но способны выдавать несколько отличающиеся результаты.

Первый подход: искомые волновые функции раскладываются по полной системе блоховских функций; ищутся коэффициенты разложения, исходя из условия удовлетворения искомым функциям соответствующему им уравнению Шредингера [101]. На основании теоремы Блоха строится волновая функция  $\varphi_k(\mathbf{r})$  которая при рассмотрении периодического потенциального поля имеет следующий вид:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

где  $u_k(\mathbf{r})$  – периодическая функция, изменяющаяся согласно заданному периоду кристаллического потенциала, индекс  $k$  помогает классифицировать состояния, соответствуя волновому вектору  $\mathbf{k}$  электронов в кристалле. На основании первого подхода были разработаны метод псевдопотенциала, метод сильно связанных электронов и метод ортогонализированных плоских волн.

Существует и иной подход, заключающийся в разложении волновых функций электронов в решетке по полной системе функций для выделенной элементарной ячейки. К этому подходу относятся метод ячеек и метод присоединенных плоских волн.

## 2.2 Метод псевдопотенциала

Метод псевдопотенциала заключается в уменьшении степени осцилляций валентных волновых функций электронов вблизи ядра атома



[102]. Волновые функции внутренних или остовных электронов считаются неизменными при изменении внешнего окружения атома. Влияние остовных электронов учитывается в эффективном заряде иона.

Псевдопотенциал по сути, отражает основные свойства валентных электронов, при этом является более слабой версией потенциала электрон-ионного взаимодействия, и является системой псевдовалентных электронов и псевдоионов, потенциал которых вне некоторого радиуса обрезания  $r_c$  совпадает с потенциалом истинного иона.

Считается, что теория псевдопотенциала впервые была описана в работе Энрико Ферми [103] по изучению сдвига волновой функции высоко лежащих состояний щелочных металлов при возмущении других соседних атомов, на основе результатов которой было получен псевдопотенциал с подобными по отношению к истинному потенциалу рассеивающими свойствами в случае воспроизведения фазового сдвига [104].

### 2.2.1 Общая теория построения псевдопотенциала

Для построения псевдопотенциала используется метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) и следующие допущения:

- электроны системы разбиваются на валентные и остовные;
- остовные электроны системы аналогичны электронам свободного атома.

Путем введения данных допущений, стало возможным представление вещества в виде ионов и валентных электронов (рисунок 2.2).

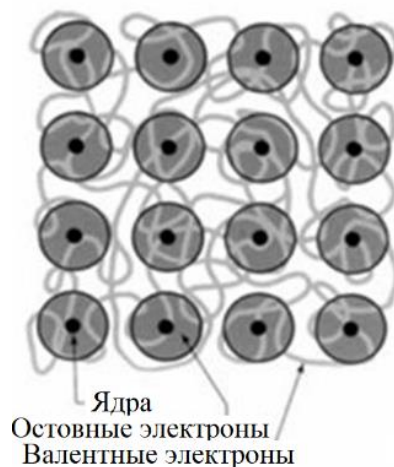


Рисунок 2.2 — Представление вещества в модели псевдопотенциала [104].

В рамках данного представления многоэлектронная задача заменяется задачей о самосогласованном поле, учитывающем обменные и корреляционные взаимодействия между электронами через определенным образом самосогласованный потенциал  $V(\vec{r})$ .

Уравнение на собственные значения, которым должны удовлетворять волновые функции валентных электронов, для одного атома такой системы имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^{AE} + V(\vec{r})\Psi^{AE} = \varepsilon\Psi^{AE}, \quad (2.19)$$

где индекс AE (All Electron wave function) относится к волновой функции истинного потенциала.

Рассмотрим ион такой системы, для которого волновые функции остовных электронов удовлетворяют (2.19) с потенциалом  $V(\vec{r})$ . Уравнение Шредингера для остовных электронов в таком случае имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi_{nl}^{AE} + V(\vec{r})\Phi_{nl}^{AE} = \varepsilon_{nl}\Phi_{nl}^{AE} \quad (2.20)$$

Разложим волновые функции валентных электронов в ряд по ортогонализированным плоским волнам:

$$\chi^{OPW}(\vec{k}) = \left| e^{i\vec{k}*\vec{r}} \right\rangle - \sum_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} | e^{i\vec{k}*\vec{r}} \rangle \quad (2.21)$$

Введем оператор проекции волновых функций на остовные состояния:

$$P = \sum_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} |, \quad (2.22)$$

и с его помощью распишем разложение волновой функции в ряд по ОПВ:

$$\Psi^{AE} = (1 - P) \sum_k a_k \left| e^{i\vec{k}*\vec{r}} \right\rangle. \quad (2.23)$$

Пусть  $\varphi^{PS}$  – псевдоволновая функция. Выражаем (2.23) через  $\varphi^{PS}$ , подставляем получившееся в (2.19) и получаем дифференциальное уравнение для  $\varphi^{PS}$ , в котором проводим перегруппировку членов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi^{PS} + V(\vec{r})\varphi^{PS} - \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right) P\varphi^{PS} + \varepsilon P\varphi^{PS} = \varepsilon\varphi^{PS} \quad (2.24)$$

Второй, третий и четвертый члены слева объединим вместе и обозначим  $W$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi^{PS} + W(\vec{r})\varphi^{PS} = \varepsilon\varphi^{PS} \quad (2.25)$$

Из (2.20) и (2.22) получаем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)P = \sum_{nl} \varepsilon_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE}|, \quad (2.26)$$

что позволяет переписать псевдопотенциал в более удобной форме:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{nl} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE}| \quad (2.27)$$

Уравнение (2.27) называется уравнением псевдопотенциала. Ожидается, что величина  $W$  будет достаточно мала. Решение уравнение (2.25) с использованием (2.27) даст абсолютно правильные собственные значения энергии, что в дальнейшем приведет к правильности вычисления волновых функций.

Следует сказать о наличии некоторой неоднозначности в теории псевдопотенциала: добавление любой линейной комбинации волновых функций остовных электронов к решению уравнения (2.25) приведет к той же самой истинной волновой функции:

$$\Psi^{AE} = (1 - P) \varphi^{PS}. \quad (2.28)$$

Это равнозначно существованию множества выражений для псевдопотенциала. В частности, разность  $(\varepsilon - \varepsilon_{nl})$  в (2.27) можно заменить любой функцией от энергии и от  $n$  и  $l$  с сохранением собственных значений энергии для (2.25), что подтверждается, если записать (2.25) с псевдопотенциалом более общего вида с энергиями  $\varepsilon'$ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\varphi^{PS}(\vec{r}) + \sum_{nl} f_{nl}(\varepsilon)\Psi_{nl}^{AE}(\vec{r}) \int \Psi_{nl}^{AE*}(\vec{r}')\varphi^{PS}(\vec{r}')d\tau' = \varepsilon'\varphi(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Выражение (2.29) умножаем слева на комплексно сопряженную истинную волновую функцию  $\Psi^{AE*}$  и интегрируем по всему объему. Истинный гамильтониан в первом члене эрмитов, поэтому первый интеграл можно записать в виде  $\varepsilon \int \Psi^{AE*} \varphi^{PS} d\tau$ .

Второй член тождественно равен нулю: волновые функции валентных электронов ортогональны волновым функциям остовных электронов:

$$\varepsilon \int \Psi^{AE*} \varphi^{PS} d\tau = \varepsilon' \int \Psi^{AE*} \varphi^{PS} d\tau. \quad (2.30)$$

Функции под интегралами относятся к одному и тому же состоянию и не могут быть ортогональными, на основе чего имеем тождественное равенство энергий  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$ .

Таким образом, существует определенный разброс при выборе  $f_{nl}(\varepsilon)$ : не существует единственного «истинного» псевдопотенциала, существует несколько способов выбора псевдопотенциала и все они будут давать правильные решения [105].

Существуют четыре общепринятых обязательных критерия для выбора наиболее оптимального псевдопотенциала:

- 1) Псевдоволновая функция гладкая.
- 2) Псевдоволновая функция непрерывная и дважды дифференцируемая, при этом в точке сшивки ( $r=r_C$ ) выполняется

$$\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_C} = \varphi_{nl}^{AE}(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_C}, \quad (2.31)$$

где  $\varphi_{nl}^{AE} = rR_{nl}^{AE}$  – решение радиального уравнения Шредингера для энергии  $\varepsilon_{nl}$ .

- 3) Заряды внутри сферы с радиусом  $r_C$ , для обеих волновых функций должны совпадать:

$$\int_0^{r_C} |\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_C} |\varphi_{nl}^{AE}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (2.32)$$

- 4) Собственные значения обеих волновых функций равны:

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl}^{AE}. \quad (2.33)$$

Потенциал, удовлетворяющий этим критериям, называется «псевдопотенциалом, сохраняющим нормировку» (norm conserving potential). Существует несколько схем построения подобного потенциала. Процедура [106] описывает получения псевдоволновой функции через промежуточный экранированный псевдопотенциал с помощью инверсии радиального уравнения Шредингера:

$$V_{ecr,nl}^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r})). \quad (2.34)$$

Исходя из этого, возможно ввести два необходимых условия для создания псевдопотенциала без особенностей:

- волновая функция непрерывно дважды дифференцируема;
- псевдоволновая функция изменится в окрестности начала координат пропорционально  $r^{l+1}$ .

Вычтя из (2.34) элементы, отвечающие за электростатическое и обменно-корреляционное экранирующее взаимодействия, получим итоговый ионный псевдопотенциал [107]:

$$V_{nl}^{PS}(\vec{r}) = V_{ecr,nl}^{PS}(\vec{r}) - V_H(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.35)$$

Псевдопотенциал должен обладать свойством «переносимости» (transferable) – его возможно применять без учета окружения для рассматриваемого в системе иона. В теории рассеяния выводится уравнение:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln (\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r}, \varepsilon)) \Big|_{z=z_1}^{\vec{r}=\vec{r}_c} = \frac{1}{\varphi_{nl}^{PS}(\vec{r}_c, \varepsilon)^2} \int_0^{r_c} \varphi_{nl}^{PS}(\vec{r}_c, \varepsilon_l)^2 d^3r \quad (2.36)$$

Условие на однозначное соответствие псевдоволновой функции с волновой функцией, а также свойство «переносимости» псевдопотенциала – это их совпадение на участке  $r > r_c$  и выполнение условия (2.36) [108].

### 2.2.2 Сохраняющий норму псевдопотенциал Вандербиля

Наиболее распространены следующие псевдопотенциалы:

1) Псевдопотенциал Керкера (Kerker) [109]. В 1980 году Керкером была предложена схема нормированного псевдопотенциала, в котором используется безузловая псевдоволновая функция экспоненциального вида с аргументом в виде полинома четвертой степени. Данный псевдопотенциал хорошо себя показывает при больших  $r$  [104].

2) Псевдопотенциал Хаманна (Hamann), Шлютера (Schlüter) и Чанга (Chiang) [106]. Данная схема предполагает расчет полного электронного потенциала отдельного атома с последующим умножением его на некоторую гладкую короткодействующую волновую функцию. Это позволяет избавиться

от влияния притяжения на потенциал. В работах [108] и [110] показана методика построения данного типа псевдопотенциалов.

3) Псевдопотенциал Вандербильта (Vanderbilt). Схема построения была предложена Вандербильтом [111] и независимо от него Блохом [112] в 1990 году. Особенность псевдопотенциала заключается в ослаблении условия нормировки: функция при  $r < r_c$  сглажена максимально допустимым образом, что существенно уменьшает необходимую энергию отрыва [113] и приводит к недостатку заряда.

Псевдопотенциал Вандербильта имеет широкую область применения [114-117], несмотря на некоторые разрешаемые проблемы, связанные со схемой его конструирования [113].

В данной работе расчеты велись с использованием именно этого вида псевдопотенциала, так как он в наибольшей степени подходит к расчету переходных металлов. В дальнейшем будет показана схема конструирования потенциала Вандербильта.

4) Псевдопотенциал Труллера (Trullier) – Мартинса (Martins) [118]. Данный вид псевдопотенциалов схож со схемой Керкера за тем исключением, что полином в экспоненте имеет вид

$$p(r) = \sum_{n=0}^6 c_{2n} r^{2n} \quad (2.37)$$

На рисунках 2.3 – 2.4 показаны примеры рассмотренных псевдопотенциалов.

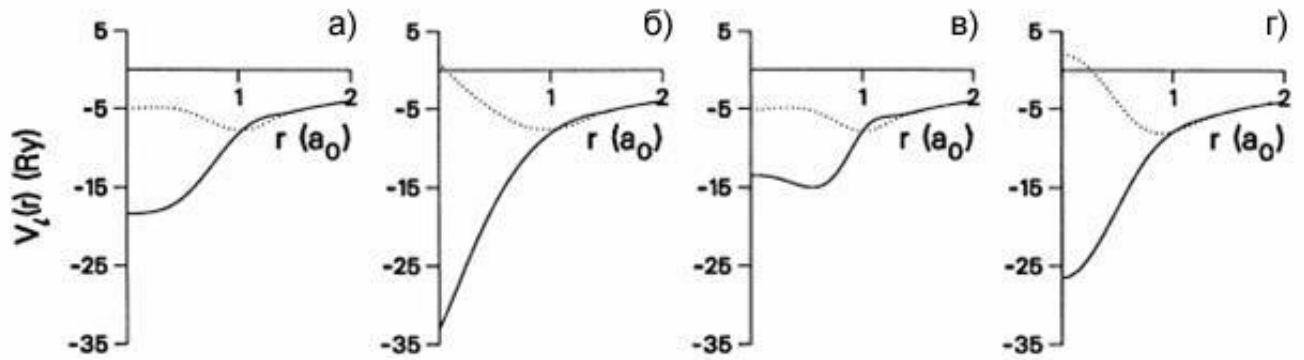


Рисунок 2.3 – Ионные псевдопотенциалы для углерода, полученные согласно схемам: а) Труллера – Мартинса; б) Керкера; в) Хаманна, Шлютера и Чанга; г) Вандербильта [118]. Непрерывная и пунктирная линии соответствуют  $s$ - и  $p$ - псевдопотенциалам соответственно



Рисунок 2.4 – Зависимость результата расчета полной энергии на элементарную ячейку кристалла алмаза от энергии обрезания плоских волн

Рассмотрим схему построения псевдопотенциала Вандербильта. Для этого запишем уравнение Шредингера для потенциала  $V_{AE}$  и соответствующей полной волновой функции  $\psi_i (i = \{\varepsilon_i l m\})$ :

$$(-\Delta + V_{AE} - \varepsilon_i)|\psi_i\rangle = 0. \quad (2.38)$$

Интегрирование в пределах сферы радиуса  $R$  обозначим как  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$ .

Построим псевдоволновую функцию  $\varphi_i^{PS}$  – гладкую, плавно переходящую

в  $\psi_i$  при радиусе обрезания и удовлетворяющую условию сохранения нормировки  $Q_{ij} = 0$ , где

$$Q_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R - \langle \varphi_i^{PS} | \varphi_j^{PS} \rangle_R. \quad (2.39)$$

Введем локальную волновую функцию следующего вида:

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon + \Delta - V_{loc})|\varphi_i\rangle \quad (2.40)$$

стремящуюся к нулю вблизи  $R$ , где  $V_{AE} = V_{loc}$  и  $\varphi_i^{PS} = \psi_i$ .

Сформируем матрицу  $B_{ij} = \langle \varphi_i^{PS} | \chi_j \rangle$  и через нее определим набор локальных волновых функций:

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.41)$$

Определим нелокальный оператор перекрытия

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.42)$$

и запишем нелокальную часть псевдопотенциала Вандербиля

$$V_{NL} = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.43)$$

где

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij} \quad (2.44)$$

Условие  $Q_{ij} = 0$  перепишем в виде:

$$\langle \varphi_i^{PS} | S | \varphi_j^{PS} \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R \quad (2.45)$$

Отсюда следует, что  $\varphi_i^{PS}$  удовлетворяет обобщенному уравнению на собственные значения  $(H - \varepsilon_i S) |\varphi_i^{PS}\rangle = 0$ , где  $H = -\Delta + V_{loc} + V_{NL}$ .

При расчете самосогласованным методом недостаток валентного заряда в области до радиуса обрезания компенсируется следующим образом:

$$\rho_V(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} \varphi_{n\vec{k}}^{PS}(\vec{r})^* \varphi_{n\vec{k}}^{PS}(\vec{r}) + \sum_{ij} n_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

где

$$n_{ij} = \sum_{n,\vec{k}} \langle \beta_i | \varphi_{n\vec{k}}^{PS} \rangle \langle \varphi_{n\vec{k}}^{PS} | \beta_j \rangle \quad (2.47)$$

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \varphi_i^{PS}(\vec{r})^* \varphi_j^{PS}(\vec{r}) \quad (2.48)$$

Из нормированного решения уравнения на собственные значения

$$\langle \varphi_{n\vec{k}}^{PS} | S | \varphi_{n'\vec{k}'}^{PS} \rangle = \delta_{nn'} \quad (2.49)$$



и (2.42) следует, что число валентных электронов в ячейке задается формулой  $\int p_V(r)d^3r = N_V$ .

Условие (2.49) позволяет минимизировать полную энергию

$$E_{tot} = \sum_{n\vec{k}} \langle \varphi_{n\vec{k}}^{PS} | -\Delta + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} | \beta_i \rangle \langle \beta_i | \varphi_{n\vec{k}}^{PS} \rangle + E_H[\rho_V] + E_{xc}[\rho_V + \rho_C] \quad (2.50)$$

где,  $\rho_C$  – плотность остовных электронов,  $E_H$  – функционал энергии Хартри.

Определив следующие величины:

$$V_{HXC}(\vec{r}) = V_H^{[\rho_V]}(\vec{r}) + V_{xc}^{[\rho_V + \rho_C]}(\vec{r}) \quad (2.51)$$

$$D_{ij}^{HXC} = \int V_{HXC}(\vec{r}) Q_{ij}(\vec{r}) d^3r \quad (2.52)$$

можно получить итоговое характеристическое уравнение

$$(-\Delta + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_{n\vec{k}} S) \varphi_{n\vec{k}}^{PS} = 0, \quad (2.53)$$

где  $V_{loc} = V_{loc}^{ion} + V_{HXC}$  и  $D_{ij} = D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{HXC}$ .

### 2.3 Расчет переноса заряда по методу Бадера

Ричард Бадер из Университета Макмастера разработал интуитивный способ разделения молекул на атомы, названный Квантовой теорией атомов в молекулах (QTAIM) [119], согласно которой определение атома основано исключительно на плотности электронного заряда. Для разделения атомов используются поверхности нулевого потока, представляющие собой двумерные поверхности, на которых плотность заряда минимальна по перпендикуляру к поверхности (рис. 2.5).

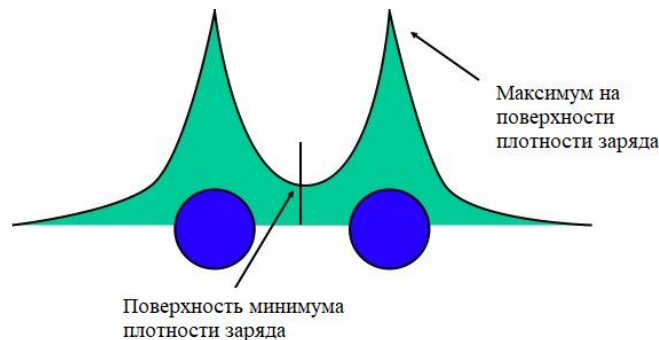


Рисунок 2.5 – Поверхности плотности заряда

Теория Бадера об атомах в молекулах полезна и удобна для анализа зарядов: заряд, заключенный в объеме Бадера по сути является хорошим приближением к общему электронному заряду атома. Знание о распределении заряда можно использовать для определения мультипольных моментов взаимодействующих атомов или молекул, что позволяет получить количественную оценку энергии по удалению заряда из атома. Кроме того, расчет переноса заряда по Бадеру позволяет установить типы химических связей в системах и получить числовые значения прочности связей.

В данной работе для расчета переноса заряда по методу Бадера использовался код, написанный «HenkelmanGroup» [120-122]. Авторы разработали вычислительный метод разбиения сетки плотности заряда на бадеровские объемы. Алгоритм разбиения следует по пути крутого восхождения вдоль градиента плотности заряда по сетке  $k$ -точек, пока не будет достигнут максимум плотности заряда. Этот подход, основанный на сетке  $k$ -точек, обеспечивает эффективность алгоритма и позволяет анализировать большие сетки систем из множества атомов.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ11	Огневу Сергею Олеговичу

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>ОЭФ</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02. Физика

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Бюджет проекта – не более 453 866 руб., в т.ч. затраты по оплате труда – не более 300 510 руб.</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Налоговый кодекс Российской Федерации</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>Определение сильных и слабых сторон проекта, возможностей и угроз его реализации.</i>
2. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Формирование бюджета НТИ</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Матрица SWOT
2. График проведения и бюджет НТИ

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ11	Огнев Сергей Олегович		

## Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В рамках текущей работы проводится моделирование кристаллических решеток соединений: нитриды алюминия, титана и тантала с осажденным атомом кремния. Моделирование проводилось в пакете программ Abinit на высокопроизводительном сервере НРС-РНТД, принадлежащему Томскому Политехническому университету.

На сегодняшний день одним из основных способов повышения эффективности работы и долговечности деталей и механизмов является нанесение износостойких защитных покрытий. Одним из наиболее перспективных направлений решения этой проблемы является применение нанокристаллических многокомпонентных покрытий на основе твердого раствора Ti-Al-N, обладающих высокой твердостью в сочетании с термической стабильностью и стойкостью к окислению. В частности, одновременное введение тантала и кремния в нанокристаллическую композицию Ti-Al-N позволит создавать покрытия с улучшенными свойствами, характерными для систем  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  (высокая трещиностойкость, термостойкость и стойкость к окислению) и системы  $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$  (нанокристаллическая структура и высокая твердость). Изучение поведения атомов Si на поверхности  $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$  позволит получить информацию о начальных стадиях формирования различных фаз композита Ti-Al-Ta-Si-N и значительно ускорит поиск оптимального состава многокомпонентных покрытий с повышенными характеристиками. Наиболее простыми и стабильными структурными единицами композита Ti-Al-Ta-Si-N являются соединения TiN, AlN и TaN, поэтому понимание особенностей их взаимодействия с атомами кремния необходимо для более глубокого понимания свойств и структурно – фазовой стабильности рассматриваемого композита.

## 4.1 SWOT-анализ

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз, путем проведения SWOT-анализа, результаты которого представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Матрица SWOT-анализа

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>
	<p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность метода расчета.</p> <p>С2. Легкий интерфейс управления</p> <p>С3. Безопасность проведения исследований.</p> <p>С4. Упрощенность подготовки материалов перед исследованием.</p>	<p>Сл1. Недостаточность доказательства пригодности и достоверности.</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для выполнения расчетов.</p> <p>Сл3. Длительный срок расчетов.</p>
<b>Возможности:</b> В1. Решение фундаментальных задач исследования.	В1С4. Проведение фундаментальных исследований не требует серьезной предварительной подготовки, что упрощает эти исследования.	<p>В1Сл1. Правильность решения фундаментальных задач ограничивается отсутствием экспериментальной проверки.</p> <p>В1Сл3. Многие из фундаментальных исследовательских задач требуют больших временных затрат на их реализацию.</p>
<b>Угрозы:</b> У1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта.	-	У1Сл1Сл2Сл3. Отсутствие финансирования скажется на доступности мощного оборудования, что скажется точности и времени расчетов.

## 4.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

В таблице 4.2 представлена морфологическая матрица для выполнения расчетов, являющихся основной частью работы.

Таблица 4.2 – Морфологическая матрица

	1	2
А. Оборудование для расчетов	ТПУ, Высокопроизводительный сервер HPC-PHTD	ТГУ, Высокопроизводительный сервер СКИФ Cyberia
Б. Пакет программ для выполнения расчетов	Abinit	VASP
В. Затраты на приобретение лицензии	Бесплатно	5 600\$ / бесплатно (Зависит от наличия лицензии у владельцев сервера)

## 4.3 Планирование научно-исследовательских работ

### 4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- разработка технического задания
- выбор направления исследования
- теоретические и практические исследования
- обобщение и оценка результатов
- оформление комплекта документации по ВКР

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой входят: магистрант, научный руководитель и консультант. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	НУ, К, М
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	М
	3	Выбор направления исследований	НУ, К, М
	4	Календарное планирование работ по теме	НУ, К, М
Теоретические и практические исследования	5	Выбор методики для исследований	НУ, К, М
	6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	М
	7	Определение параметров расчета	НУ, К, М
	8	Проведения расчета на ЭВМ	М
Обобщение и оценка результатов	9	Проверка полученных результатов	М
	10	Оформление заключение	М
Оформление комплекта документации по ВКР	11	Составление пояснительной записки	М

НУ – Научный руководитель;

К – Консультант;

М – Магистрант.

#### 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула (4.1):

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxі}}{5}, \quad (4.1)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.,  $t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн,  $t_{maxі}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{ч_i}, \quad (4.2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн;

$ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

#### 4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты, в основном, становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.



Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.3)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле (4.4):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.4)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

Таким образом:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 67} = 1,225.$$

Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу 4.4, в которой введены следующие сокращения: Р – руководитель, М – магистрант, К – консультант.

На основе таблицы 4.4 строится календарный план-график в виде диаграммы Ганта, представленной на рисунке 4.1.

Таблица 4.4 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Название	Трудоемкость						Исполнитель	Т <sub>р</sub> , раб. дн		Т <sub>к</sub> , кал. дн	
		t <sub>min</sub>		t <sub>max</sub>		t <sub>ож</sub>			Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2
		Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2					
1	Составление и утверждение технического задания	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,19	0,19	0,24	0,24
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,19	0,19	0,24	0,24
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	М	0,19	0,19	0,24	0,24
2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	5	5	10	10	7	7	М	7,00	7,00	8,58	8,58
3	Выбор направления исследований	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
4	Календарное планирование работ по теме	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
5	Выбор методики для исследований	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,19	0,19	0,23	0,23
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,19	0,19	0,23	0,23
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	М	0,19	0,19	0,23	0,23
6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	7	7	14	14	9,8	9,8	М	9,80	9,80	12,01	12,01
7	Определение параметров расчета	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
8	Проведения расчета на ЭВМ	30	30	40	40	34	34	М	34,00	34,00	41,65	41,65
9	Проверка полученных результатов	12	12	17	17	14	14	М	14,00	14,00	17,15	17,15
10	Оформление заключение	3	3	4	4	3,4	3,4	М	3,40	3,40	4,17	4,17
11	Составление пояснительной записки	8	8	12	12	9,6	9,6	М	9,60	9,60	11,76	11,76

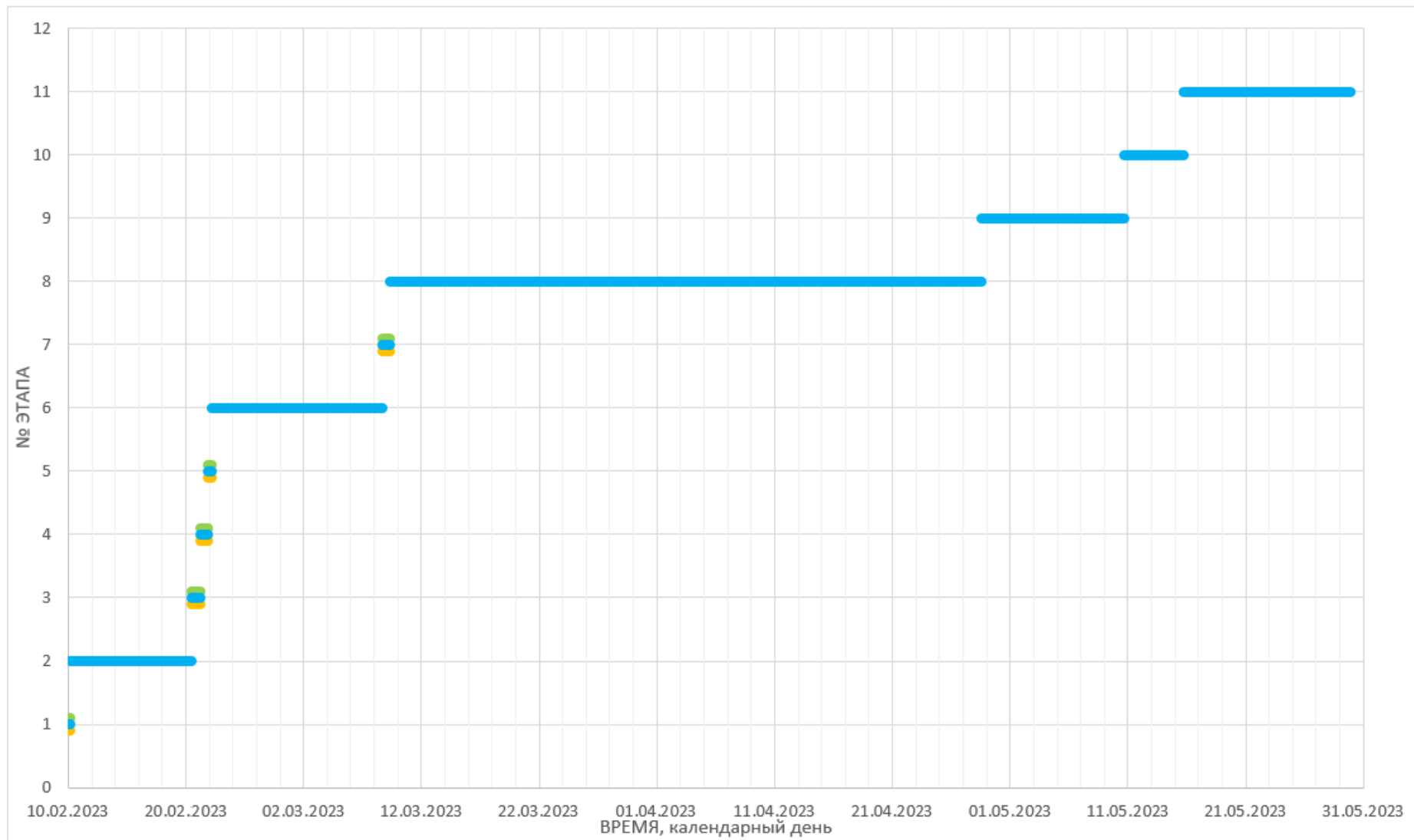


Рисунок 4.1 – Календарный план-график проведения НИОКР. Синим цветом показан магистрант, оранжевым – научный руководитель, зеленым – консультант

#### 4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на основное оборудование для научно-экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

##### 4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Для выполнения данной ВКР требуются затраты на:

- приобретаемую со стороны продукцию, необходимую для обработки результатов;
- оплаты соединения с высокопроизводительным сервером через Интернет.

Данные затраты не подходят под определение материальных затрат, поэтому их учет не требуется. В рамках данной работы отсутствуют такие материальные затраты, как:

- приобретение материальных запасов, сырья, комплектующих и составных частей для основных средств производственных подразделений;
- покупка топлива и горюче-смазочных материалов, электроэнергии, тепловой энергии, воды для выполнения технологического процесса;
- закупка работ, товаров и услуг, необходимых для осуществления производственного цикла;
- убытки и недостачи продукции в пределах установленных норм естественной убыли;
- прочие суммы расходов.

#### 4.4.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле (4.5):

$$A_{\text{год}} = \frac{C_{\text{перв}}}{T_{\text{пи}}}, \quad (4.5)$$

где  $C_{\text{перв}}$  – первоначальная стоимость, руб,  $T_{\text{пи}}$  – время полезного использования, год.

Данная работа не предполагает покупку оборудования, превышающего по стоимости 100 000 рублей. Выполнение работы на высокопроизводительных серверах в первую очередь не предполагает получение прибыли со стороны пользователя. Кроме того, учет амортизации серверного оборудования заложен в расчет бюджета владельца, в данном случае – Томского Политехнического университета в первом исполнении и Томского Государственного университета во втором исполнении.

#### 4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20–30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} \quad (4.6)$$

Здесь  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата,  $Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата (12-20 % от  $Z_{\text{осн}}$ ).

Основная заработная плата ( $Z_{\text{осн}}$ ) руководителя от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p \quad (4.7)$$

Здесь  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника,  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.,  $Z_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (4.8)$$

Здесь  $Z_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.,  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня  $M=11,2$  месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя;  $F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

В таблице 4.5 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 4.5 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант	Консультант
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней			
• выходные дни:	53	53	53
• праздничные дни:	14	14	14
Потери рабочего времени			
• отпуск:	48	48	48
• невыходы по болезни:	7	7	7
Действительный годовой фонд рабочего времени	244	244	244

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}} \quad (4.9)$$

Здесь  $Z_{\text{тс}}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.,  $k_{\text{пр}}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $Z_{\text{тс}}$ ),  $k_{\text{д}}$  – коэффициент доплат и надбавок составляет 50%,  $k_{\text{р}}$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{тс}$	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м}$ , руб	$Z_{д}$ , руб	$T_{р}$ , день	$Z_{осн}$ , руб
Магистрант	22 000	0,3	0,5	1,3	51 480	2194	109	239 171
Научный руководитель	37 000				86 580	3690	3	11 071
Консультант	37 000				86 580	3690	3	11 071
ИТОГО								261 313

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (4.10)$$

Здесь  $k_{доп}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,15.

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн}$ , руб	$Z_{доп}$ , руб	$Z_{зп}$ , руб
Магистрант	239 171	35 876	275 047
Научный руководитель	11 071	1 661	12 732
Консультант	11 071	1 661	12 732
ИТОГО	261 313	39 197	300 510

#### 4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) \quad (4.11)$$

Здесь  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.). Суммарный коэффициент составляет 30,2 %, где 0,2 % отводится на учет степени опасности работы.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	З <sub>осн</sub> , руб	З <sub>доп</sub> , руб	З <sub>внеб</sub> , руб
Магистрант	239 171	35 876	83 064
Научный руководитель	11 071	1 661	3 845
Консультант	11 071	1 661	3 845
ИТОГО			90 754

#### 4.4.5 Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}) \quad (4.12)$$

Здесь  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16 %. Накладные расходы представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Накладные расходы

	Исп. 1	Исп. 2
Основная заработная плата	261 313	261 313
Дополнительная заработная плата	39 197	39 197
Отчисления во внебюджетные фонды	90 754	90 754
Накладные расходы	62 602	62 602

#### 4.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.



Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма		Примечание
	Исп. 1	Исп. 2	
1. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	261 313	261 313	Таблица 4.6
2. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	39 197	39 197	Таблица 4.7
3. Отчисления во внебюджетные фонды	90 754	90 754	Таблица 4.8
4. Накладные расходы	62 602	62 602	16 % от суммы ст. 1-3
5. Бюджет затрат НТИ	453 866	453 866	Сумма ст. 1-4

Как видно из таблицы 4.10 основные затраты НТИ приходятся на основную заработную плату исполнителей.

Таким образом, в рамках данного раздела ВКР была проведена оценка конкурентоспособности выполнения теоретических расчетов по многослойному покрытию цирконий-ниобий по сравнению с другими расчетами схожих покрытий; Был составлен перечень этапов работ и определена их трудоемкость, построен календарный план-график выполнения работ. Рассчитан ориентировочный бюджет на выполнение научных исследований.

#### **4.5 Выводы по главе**

В рамках данного раздела диссертации была проведена оценка ресурсоэффективности и ресурсосбережения выполнения теоретических расчетов по взаимодействию кремния с поверхностями (001), (110) и (111)

соединений AlN, TiN и TaN. Был составлен перечень этапов работ и определена их трудоемкость, построен календарный план-график выполнения работ. Рассчитан ориентировочный бюджет на создание и проведение данной научной разработки.

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>		<b>ФИО</b>	
ОБМ11		Огневу Сергею Олеговичу	
<b>Школа</b>	ИЯТШ	<b>Отделение (НОЦ)</b>	ОЭФ
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 Физика

Тема ВКР:

*Особенности взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl*

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

<p><b>Введение</b></p> <p>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</p>	<p><i>Объект исследования:</i> атом кремния на поверхностях (001), (110), (111) соединений AlN, TiN и TaN.  <i>Область применения:</i> защитные покрытия  <i>Рабочая зона:</i> лаборатория  <i>Размеры помещения:</i> 20 м<sup>2</sup>  <i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</i> компьютер  <i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</i> выполнение расчетов на компьютере</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <p>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</p> <p>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя.</li> <li>• ТК РФ</li> </ul>
<p><b>2. Производственная безопасность:</b></p> <p>– Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов</p> <p>– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Микроклимат</li> <li>• Шум</li> <li>• Освещенность рабочей зоны</li> <li>• Пожароопасность</li> <li>• Электробезопасность</li> <li>• Механические травмирования</li> </ul> <p><b>Расчет:</b> расчет системы искусственного освещения</p>
<p><b>3. Экологическая безопасность</b></p>	<p>Воздействие в качестве образования твердых бытовых отходов</p>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях</b></p> <p>Техногенные, экологические Обесточивание – ЧС, короткое замыкание.</p>	<p>Возможные ЧС</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Обесточивание помещения</li> <li>• Пожар в здании</li> <li>• Сильный мороз</li> </ul>
<p><b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b></p>	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Огнев Сергей Олегович		

## **Глава 5 Социальная ответственность**

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы проводилось моделирование кристаллических решеток соединений: нитриды алюминия, титана и тантала с осажденным атомом кремния с использованием высокопроизводительного сервера HPC-PHTD, находящимся в распоряжении НИ ТПУ. Доступ к суперкомпьютеру осуществлялся с компьютера, находящегося в аудитории № 205 учебного корпуса № 3.

Работа предполагала проведение моделирования структур: решеток соединений AlN, TiN и TaN, релаксация и оптимизация структур, расчет энергии связи атома кремния, осажденного на поверхности трех соединений.

### **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

В трудовом кодексе РФ содержатся основные положения отношений между организацией и сотрудниками, включая оплату и нормирование труда, выходных, отпуска и так далее.

Работа в аудитории относится ко второй категории тяжести труда – работы выполняются при оптимальных условиях внешней производственной среды и при оптимальной величине физической, умственной и нервно-эмоциональной нагрузки. Продолжительность рабочего дня сотрудников не должна превышать 40 часов в неделю. Возможно, сокращение рабочего времени. Для работников, возраст которых меньше 16 лет – не более 24 часа в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы.

В соответствии с СанПиНом 2.2.2/2.4.1340-03 рабочие места с ПК по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, желательно слева. Схемы размещения рабочих мест с ПК должны учитывать расстояние между рабочими столами с мониторами: расстояние между боковыми поверхностями мониторов не менее 1,2 м, а расстояние между экраном монитора и тыльной частью другого монитора не менее 2 м.

Быстрое и точное считывание информации обеспечивается при расположении плоскости экрана ниже уровня глаз пользователя, предпочтительно перпендикулярно к нормальной линии взгляда в 15 градусов вниз от горизонтали). Клавиатура должна располагаться на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю.

В соответствии с ГОСТ 12.2.032-78. «Система стандартов безопасности труда». Рабочее место при выполнении работ сидя» рабочий стол может быть любой конструкции, отвечающей современным требованиям эргономики и позволяющей удобно разместить на рабочей поверхности оборудование с учетом его количества, размеров и характера выполняемой работы.

Выполнение требований на данном рабочем месте отражено ниже в таблице 5.1, согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и ГОСТ 12.2.032-78.

Таблица 5.1 – Требования к организации рабочего места при работе с ПЭВМ

Требование	Требуемое значение	Значение параметров в помещении
Высота рабочей поверхности стола	Регулируемая высота (680-800 мм) Нерегулируемая высота (725 мм)	Нерегулируемая высота 730 мм
Рабочий стул	Подъемноповоротный, регулируемый по высоте и углу наклона спинки	Не соответствует
Расположение монитора от глаз пользователя	600-700 мм	Соответствует

Для соответствия требованиям нормативных актов по организации рабочего места необходимо приобрести рабочий стул с функциями регулировки по высоте и углу наклона спинки стула.

## 5.2 Производственная безопасность

В данном пункте приведен анализ всех вредных и опасных факторов, которые могут возникать при работе в аудитории. Все вредные и опасные факторы, характерные для аудиторной среды представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Возможные вредные и опасные факторы

Факторы	Нормативные Документы
1. Отклонение показателей микроклимата	ГОСТ 30494-96. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях
2. Повышенный уровень шума	ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1)
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	СНиП 23-05-95*. Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1)
4. Пожарная опасность	СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, утв. приказом МЧС России от 09.12.2010 № 643) ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
5. Электробезопасность	ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ) ГОСТ Р12.1.019-2017 ССБТ Электробезопасность

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонение этих параметров от нормы приводит к ухудшению самочувствия работника, снижению производительности его труда и к возникновению различных заболеваний.

Работа в условиях высокой температуры сопровождается интенсивным потоотделением, что приводит к обезвоживанию организма, потере

минеральных солей и водорастворимых витаминов, серьезным изменениям в деятельности сердечно-сосудистой системы, увеличению частоты дыхания, а также оказывает влияние на функционирование других органов и систем (ослабление внимания, ухудшение координации движений, замедление реакции тела и т.д.).

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреву организма, при низкой же температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи, что ведет к переохлаждению организма. Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности устанавливаются согласно СанПиН 2.2.4.548-96 и приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Оптимальные показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	21-25	60-40	Не более 0,1
Теплый	Ia (до 139)	23-25	22-26	60-40	Не более 0,1

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата, то есть необходимо проведение мероприятий по контролю способов и средств защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционированию воздуха, искусственное освещение и т.п.

Для поддержания данных санитарных норм достаточно иметь естественную неорганизованную вентиляцию помещения и местный



кондиционер установки полного кондиционирования воздуха, обеспечивающий постоянство температуры, относительной влажности, скорости движения и чистоты воздуха.

Также необходима система центрального отопления, обеспечивающая заданный уровень температуры в зимний период, согласно СНиП 41-01-2003. В зимний период в аудитории для поддержания необходимой температуры используется система водяного отопления. Эта система надежна в эксплуатации и обеспечивает возможность регулирования температуры в широких пределах. При устройстве системы вентиляции и кондиционирования воздуха в помещении аудитории необходимо соблюдать определенные требования пожарной безопасности. В зимнее время в помещении необходимо предусмотреть систему отопления. Она должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Превышение уровня шума. возникает при работе механических и электромеханических изделий. Для оценивания шумовой обстановки допускается использовать числовую характеристику, называемую уровнем звука (измеряется в дБ). В соответствии с ГОСТ 12.1.029-80, допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно ГОСТ 12.4.026-76\*.

В аудитории № 205 основными источниками шума являются кондиционер, компьютеры (охлаждение внутри системного блока, оптические приводы DVD-ROM).

В соответствии со спецификацией на компьютер DNS Office XL, уровень шума блока питания компьютера составляет 5-10 дБ, уровень шума охлаждающего устройства процессора 15-20 дБ, остальные элементы

охлаждения являются пассивными и их уровень шума не учитывается. Шум, вызываемый работой оптических приводов, также не учитывается, так как они используются в работе незначительно малое время.

В соответствии со спецификацией на кондиционер LG S09AWU, максимальный уровень шума, производимого внутренним его блоком, составляет 28 дБ сверх фонового шума.

В рассматриваемой аудитории дополнительная звукоизоляция не требуется, так как предельное значение уровня шума не достигается.

Для доведения уровня шума до санитарных норм следует придерживаться следующих правил при организации труда в помещении:

- внутренний блок кондиционера следует располагать вдали от людей, занимающихся творческой деятельностью (программисты), и не использовать на полную мощность, если позволяют климатические условия;
- своевременно осуществлять профилактику системных блоков компьютеров (очистка от пыли и смазывание движущихся частей охлаждающих установок, замена излишне шумных комплектующих).

Недостаточная освещенность рабочей зоны также считается одним из факторов, влияющих на работоспособность человека. Для промышленных предприятий оптимальная освещенность территории и помещений является важной и непростой технической задачей, решение которой обеспечивает нормальные гигиенические условия для работающего персонала. Правильно подобранные источники света и их проектирование создают условия для производственного труда, корректности выполнения технологических операций, соблюдения правил и техники безопасности.

Главной задачей светотехнических расчётов для искусственного освещения является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости.

Внутри помещений по способу размещения светильников и распределению освещенности различают следующие системы искусственного освещения: общее и комбинированное.

Общим называется освещение, светильники которого освещают всю площадь помещения, как занятую оборудованием или рабочими местами, так и вспомогательную. В зависимости от расположения светильников различают равномерное и локализованное общее освещение. При общем равномерном освещении светильники располагаются в верхней зоне помещения равномерно, обеспечивая тем самым одинаковую освещенность всего помещения. Оно применяется, как правило, когда расположение рабочих зон при проектировании неизвестно либо при гибкой планировке. При общем локализованном освещении светильники размещают с учетом расположения технологического оборудования, создавая на отдельных поверхностях требуемый уровень освещения.

Комбинированная система освещения состоит из общего и местного освещения. Общее освещение предназначено для освещения проходов и участков, где работы не производятся, а также для выравнивания яркости в поле зрения работающих. Местное освещение обеспечивается светильниками, располагаемыми непосредственно на рабочих местах. Ему следует отдавать предпочтение, если в нескольких рабочих зонах помещения должны решаться различные зрительные задачи и поэтому для них требуются различные уровни освещенности. Оно также необходимо, когда рабочие места территориально отдалены друг от друга. При этом следует иметь в виду, что устройство только местного освещения недопустимо, так как оно создает большую разность освещенности рабочих поверхностей и окружающего пространства, что неблагоприятно сказывается на зрении, следует из СНиП 23-05-95\*.

При учете особенностей процесса работ на компьютере допускается применение системы общего равномерно освещения.

Для общего освещения применяются газоразрядные лампы: дневной (ЛД), холодно-белой (ЛХБ), тепло-белой (ЛТБ) и белой цветности (ЛБ).

Помещение с компьютером имеет следующие параметры:

- высота помещения:  $H = 350$  см;
- расстояние светильников от перекрытия:  $h_c = 35$  см;
- рассчитаем высоту светильника над полом, высоту подвеса:

$$h_n = H - h_c = 350 - 35 = 315 \text{ см}; \quad (5.1)$$

- высота рабочей поверхности над полом:  $h_{pn} = 75$  см;
- рассчитаем высоту светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{pn} = 315 - 75 = 260 \text{ см}. \quad (5.2)$$

При освещении рабочего помещения двухламповыми светильниками ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина  $h = 2,6$  м не соответствует требованиям.

- расстояние между соседними светильниками:  $L = 3,75$  см;
- расстояние от крайних светильников до стены:  $l = 0,9$  см.

Данное расстояние от крайних светильников до стены является подходящим, так как необходимая величина равна:

$$\frac{L}{3} = \frac{3,75}{3} = 1,25 \text{ см}. \quad (5.3)$$

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина, равная:

$$\lambda = L/h. \quad (5.4)$$

Данная величина должна составлять 1,4 при лучшем и качественном расположении светильников.

Рассчитаем оптимальное расстояние между светильниками:

$$L = \lambda * h = 1,4 * 2,6 = 3,64 \text{ м} \quad (5.5)$$

Данная величина полностью соответствует настоящему расположению светильников.

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\varphi = \frac{E_k * S * K_S * Z}{N * n} = \frac{200 * 20 * 1,5 * 1,1}{5 * 0,49} = 2793 \text{ Лм} \quad (5.6)$$

Нормируемая минимальная освещенность, согласно СНиП 23-05-95\*:

- $E_{н} = 200$  Лм (разряд зрительной работы VI: очень малой точности);
- площадь освещаемого помещения:  $S = 20 \text{ м}^2$ ;
- коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли:  $K_3 = 1,5$  (помещение с малым выделением пыли);
- коэффициент неравномерности освещения:  $Z = 1,1$  (для люминесцентных ламп);
- число ламп в помещении:  $N = 5$ ;
- коэффициент использования светового потока:  $n = 0,49$ ;
- индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h * (A + B)} = \frac{20}{2,6 * 10} = 0,78; \quad (5.7)$$

- коэффициент отражения стен (свежепобеленное состояние стен с окнами без штор):  $\rho_c = 50 \%$ ;
- коэффициент отражения потолка (свежепобеленное состояние потолка):  $\rho_n = 70 \%$ .

В соответствии со значением рассчитанного светового потока  $\varphi = 2793$  Лк, ближайшей световой люминесцентной лампой является лампа типа ЛХБ с электрической мощностью осветительной системы 65 Вт.

В зависимости от характеристик веществ и материалов, находящихся в помещении, по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г и Д в соответствии с СП 12.13130.2009. Рассматриваемое помещение относится к категории В, так как в нем содержатся твердые горючие вещества в холодном состоянии. Возможные причины возгорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;

- короткие замыкания в блоках питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности.

В целях снижения риска возникновения пожара и минимизации возможного ущерба производятся профилактические мероприятия, которые подразделяются на организационно-технические, эксплуатационные и режимные. Организационно-технические мероприятия заключаются в проведении регулярных инструктажей сотрудников ответственным за пожарную безопасность, обучении сотрудников надлежащей эксплуатации оборудования и необходимым действиям в случае возникновения пожара, паспортизацию веществ, материалов и изделий в части обеспечения пожарной безопасности, изготовление и применение средств наглядной агитации по обеспечению пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004-91. К эксплуатационным мероприятиям относят профилактические осмотры оборудования. Мероприятия режимного характера включают установление правил организации работ и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- содержание помещений в соответствии с требованиями пожарной безопасности;
- надлежащая эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электропитания, контроль нагрева оборудования);
- обучение производственного персонала правилам пожарной безопасности;
- наличие, правильное размещение и использование средств пожаротушения.

В помещении с электрооборудованием, во избежание поражения электрическим током, целесообразно использовать углекислотные или порошковые огнетушители. Данные огнетушители предназначены для тушения загораний различных веществ и материалов, электроустановок под напряжением до 1000 В, горючих жидкостей. Химические и пенные

огнетушители не допустимы. Огнетушители следует располагать на защищаемом объекте в соответствии с требованиями таким образом, чтобы они были защищены от воздействия прямых солнечных лучей, тепловых потоков, механических воздействий и других неблагоприятных факторов (вибрация, агрессивная среда, повышенная влажность и т. д.). Они должны быть хорошо видны и легкодоступны в случае пожара. Предпочтительно размещать огнетушители вблизи мест наиболее вероятного возникновения пожара, вдоль путей прохода, а также около выхода из помещения. Огнетушители не должны препятствовать эвакуации людей во время пожара. Согласно требованиям пожарной безопасности СП 12.13130.2009 и ГОСТ 12.1.004-91, на этаже находится 2 огнетушителя ОПЗ огнетушители переносные порошковые, лестничные пролеты оборудованы гидрантами, имеется кнопка пожарной сигнализации.

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электротока, электродуги, электромагнитного поля и статического электричества согласно ГОСТ 12.1.009-76. Электрический ток, проходя через тело человека, производит тепловое, химическое и биологическое воздействие, тем самым нарушая нормальную жизнедеятельность. Работники, принимаемые для выполнения работ в электроустановках, должны иметь профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы.

Поражение электрическим током возникает при соприкосновении с электрической цепью, в которой присутствуют источники напряжения и/или источники тока, способные вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Обычно чувствительным для человека является пропускание тока силой более 1 мА. Кроме того, на установках высокого напряжения возможен удар электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в результате утечки тока или пробоя воздушного промежутка с образованием электродуги.

В рамках текущей работы не производились контакты с открытыми источниками электрического тока. Ток, протекающий в компьютерной периферии (компьютерная мышь, клавиатура), не представляет существенной опасности для здоровья человека. Согласно классификации, данная аудитория подходит под помещения 1 класса, в котором рабочие напряжения не превышают 1 000 В.

### **5.3 Экологическая безопасность**

На рабочем месте выявлен предполагаемый источник загрязнения окружающей среды, а именно воздействие на литосферу в результате образования отходов при поломке предметов вычислительной техники и оргтехники.

Вышедшее из строя ПЭВМ и сопутствующая оргтехника относится к IV классу опасности и подлежит специальной утилизации. Для оказания наименьшего влияния на окружающую среду, необходимо проводить специальную процедуру утилизации ПЭВМ и оргтехники, при которой более 90% отправится на вторичную переработку и менее 10% будут отправлены на свалки. При этом она должна соответствовать процедуре утилизации ГОСТ Р 53692-2009 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов.

В ходе выполнения работы и обработки результатов также создается бытовой мусор (канцелярские, пищевые отходы, искусственные источники освещения), который должен быть утилизирован в соответствии с определенным классом опасности или переработан, чтобы не оказывать негативное влияние на состояние литосферы.

### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной



среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Рассмотрим возможные аварийные ситуации в аудитории № 205 учебного корпуса № 3 ТПУ, а именно:

- пожар в здании;
- удар электрическим током;
- сильный мороз.

Мероприятия по предотвращению и ликвидации последствий вышеуказанных аварийных ситуаций представлены в таблице 5.4.

В данном разделе рассмотрены потенциальные аварийные ситуации, которые могут возникнуть при работе в аудитории № 205 учебного корпуса № 3. Рассмотрены мероприятия по предотвращению и ликвидации этих ситуаций, согласно ГОСТ Р МЭК 61140-2000 и ГОСТ Р 22.0.02-2016.

### **5.5 Выводы по главе**

В главе рассмотрены вредные и опасные факторы:

- микроклимат;
- шум;
- освещенность;
- пожароопасность;
- электробезопасность.

Рассмотрены чрезвычайные ситуации, меры их предупреждения и меры ликвидации их последствий. Все средства защиты, предотвращения воздействия и методы минимизации факторов различных ситуаций описаны в соответствующих разделах главы.

Данная аудитория учебного корпуса отнесена к классу В по пожароопасности и к 1 категории по электробезопасности.

Таблица 5.4. Аварийные ситуации

№	Аварийная ситуация	Мероприятия по предотвращению	Мероприятия по ликвидации последствий аварийной ситуации
1	Пожар в здании	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Своевременное проведение инструктажа.</li> <li>2. Установление средств автоматического пожаротушения в помещениях.</li> <li>3. Установка датчиков дыма и огня.</li> <li>4. Обеспечение путей эвакуации и поддержание их в надлежащем состоянии.</li> <li>5. Контроль работы электроприборов.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Обесточить помещение, прекратить поступление воздуха;</li> <li>2. немедленно сообщить о пожаре дежурному или на пост охраны;</li> <li>3. по возможности принять меры по эвакуации людей, тушению пожара и спасению материальных ценностей.</li> </ol>
2	Удар электрическим током	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Заземление всех электроустановок.</li> <li>2. Ограничение рабочего пространства.</li> <li>3. Обеспечение недоступности токоведущих частей аппаратуры.</li> <li>4. Своевременное проведение инструктажа.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Быстро освободить пострадавшего от действия электрического тока;</li> <li>2. вызвать скорую помощь;</li> <li>3. если пострадавший потерял сознание, но дыхание сохранилось, его следует удобно уложить, расстегнуть стесняющую одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой;</li> <li>4. пострадавшему надо дать понюхать нашатырный спирт, сбрызнуть лицо водой, растереть и согреть тело;</li> <li>5. при отсутствии дыхания нужно немедленно делать искусственное дыхание и массаж сердца.</li> </ol>
3	Сильный мороз	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Своевременное проведение инструктажа.</li> <li>2. Установление средств обогрева помещения с помощью электрического тока.</li> <li>3. Контроль теплопроводности помещения</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Покинуть неотапливаемое помещение;</li> <li>2 в случае необходимости нахождения в помещении, надеть тёплые вещи.</li> </ol>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполнения магистерской диссертации были проведены исследования особенностей взаимодействия кремния с поверхностями (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl. Для этого было изучено современное состояние вопроса об особенностях взаимодействия атома кремния с соединениями AlN, TiN и TaN со структурой NaCl. Описаны основные методы и приближения расчетов из первых принципов атомной и электронной структур твердых тел, используемые в настоящей работе. Проведена оптимизация значений параметров кристаллической решетки и релаксация положений атомов соединений AlN, TiN и TaN со структурой NaCl. Рассчитаны энергии связи кремния на гетерогенных поверхностях (001) и (110) и гомогенной поверхности (111) соединений AlN, TiN и TaN. Рассчитаны поверхностные энергии для поверхностей (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN.

Из анализа результатов выявлено, что:

1. Адсорбция кремния на поверхностях (001), (110) и (111) соединений AlN, TiN и TaN характеризуется положительной энергией связи от 1,0 до 13,4 эВ. Наибольшие энергии связи кремния на гетерогенных поверхностях (001) и (110) наблюдаются при адсорбции над (Топ(N)) и между (Мост(N)) атомами азота, а на гомогенной поверхности (111) – в ГЦК междоузлии, независимо от типа окончания поверхности (металлическое или азотное).
2. На всех рассмотренных поверхностях соединений AlN и TiN, а также на гетерогенных поверхностях (001) и (110) TaN кремнию энергетически более выгодно формировать связи с азотом, тогда как на поверхности TaN(111) – с танталом. Наименьшую поверхностную энергию среди рассмотренных соединений имеют поверхности TaN, поэтому на начальных стадиях формирования композита Ti-Al-Ta-Si-N поверхности соединения TaN будут появляться с большей вероятностью, а, значит, кремний будет

адсорбироваться чаще на этих поверхностях, чем на поверхностях остальных рассматриваемых соединений.

3. При адсорбции на гетерогенных поверхностях (001) и (110) и гомогенной поверхности (111) с металлическим окончанием кремний формирует преимущественно ковалентные связи с атомами металла и азота. На гомогенной поверхности (111) с азотным окончанием наблюдается высокая степень ионности связи Si-N: перенос заряда от кремния к ближайшим атомам азота составляет ~ 2,5, 1,7, 1,6 электрона для AlN, TiN и TaN соответственно. На всех рассмотренных поверхностях наблюдается перенос электронного заряда к адсорбированному кремнию от ближайших атомов металла и от кремния к ближайшим атомам азота. Исключение составляет поверхность AlN(001) при адсорбции кремния вблизи двух атомов азота и двух атомов алюминия – перенос заряда наблюдается только от азота к кремнию.

4. На чистых гетерогенных поверхностях (001) и (110) соединений AlN, TiN и TaN наблюдается значительное коробление слоев. Смещение атомов из слоя составляет от 3% до 8% объемного значения межплоскостного расстояния. На чистой гомогенной поверхности (111) всех рассмотренных соединений коробление поверхностных слоев отсутствует. Адсорбция кремния приводит к значительному короблению поверхностных слоев на этой поверхности и к усилению коробления на гетерогенных поверхностях. Наибольшее коробление наблюдается на поверхностях (111) с азотным окончанием и на гетерогенных поверхностях соединения TaN: смещения атомов из слоя достигают 20-25% объемного значения межплоскостного расстояния.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. González-Carmona J. M. et al. Wear mechanisms identification using Kelvin probe force microscopy in TiN, ZrN and TiN/ZrN hard ceramic multilayers coatings // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 15. – P. 24592-24604. 9.
2. Chim Y. C. et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517, No. 17. – P. 4845-4849.
3. Hugh O. Pierson *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*. – 1 изд. – 1996. – 193 с.
4. Stone D.S., Yoder K.B., Sproul W.D. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1991. - №9. – С. 2543–2547.
5. Toth L. *Transition Metal Carbides and Nitrides*. – 1 изд. – 1971
6. Schuster J. C., Bauer J. The ternary system titanium-aluminum-nitrogen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1984. – Vol. 53, No. 2. – P. 260-265.
7. Cremer R., Witthaut M., Neuschütz D. Experimental determination of the metastable (Ti, Al) N phase diagram up to 700 deg C // *Value-Addition Metallurgy*. – 1998. – С. 249-258.
8. Knotek O., Böhmer M., Leyendecker T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986. – Vol. 4, No. 6. – P. 2695-2700.
9. Holec D. et al. Phase stability and alloy-related trends in Ti–Al–N, Zr–Al–N and Hf–Al–N systems from first principles // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, No. 7. – P. 1698-1704.
10. Kalss W. et al. Modern coatings in high performance cutting applications // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2006. – Vol. 24, No. 5. – P. 399-404.

11. Liu Z. J., Shum P. W., Shen Y. G. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti–Al–N solid solution films // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 468, No. 1-2. – P. 161-166.
12. Zhou M. et al. Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by rf-plasma assisted magnetron sputtering // *Thin solid films*. – 1999. – Vol. 339, No. 1-2. – P. 203-208.
13. Chen L. et al. Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, No. 11-12. – P. 2954- 2960.
14. Mayrhofer P. H. et al. Spinodal decomposition of cubic  $Ti_{1-x}Al_xN$ : comparison between experiments and modeling // *International journal of materials research*. – 2007. – Vol. 98, No. 11. – P. 1054-1059.
15. Pfeiler M. et al. Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203, No. 20-21. – P. 3104-3110.
16. Rachbauer R. et al. Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110, No. 2. – P. 023515.
17. Cremer R., Neuschütz D. Optimization of (Ti, Al) N hard coatings by a combinatorial approach // *International Journal of Inorganic Materials*. – 2001. – Vol. 3, No. 8. – P. 1181-1184.
18. Baker M. A. et al. A study of the nanostructure and hardness of electron beam evaporated TiAlBN Coatings // *Thin solid films*. – 2010. – Vol. 518, No. 15. – P. 4273-4280.
19. Zeng Y. et al. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 584. – P. 283-288.
20. Morales-Hernandez J. et al. Structure and mechanical properties of (Ti, Al)(B, N) coatings fabricated by reactive DC magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2004. – Vol. 76, No. 2-3. – P. 161-164.
21. Chen M. et al. Influence of vacuum annealing on structures and properties of AlTiSiN coatings with corrosion resistance // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 312. – P. 25-31.

22. Zhou J. et al. Effect of B-doping on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of TiAlN coatings // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2021. – Vol. 98. – P. 105531.
23. Shtansky D. V. et al. The structure and properties of Ti–B–N, Ti–Si–B–N, Ti–Si–C–N, and Ti–Al–C–N coatings deposited by magnetron sputtering using composite targets produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1998. – Vol. 6, No. 1. – P. 61-72.
24. Zhu L. et al. The effect of yttrium on cathodic arc evaporated Ti<sub>0.45</sub>Al<sub>0.55</sub>N coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 214. – P. 53-58.
25. Belous V. et al. Cavitation and abrasion resistance of Ti–Al–Y–N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 223. – P. 68-74.
26. Aninat R. et al. Addition of Ta and Y in a hard Ti-Al-N PVD coating: Individual and conjugated effect on the oxidation and wear properties // *Corrosion Science*. – 2019. – Vol. 156. – P. 171-180.
27. Moser M. et al. Influence of yttrium on the thermal stability of Ti-Al-N thin films // *Materials*. – 2010. – Vol. 3, No. 3. – P. 1573-1592.
28. Xu Y. X. et al. Effect of CrN addition on the structure, mechanical and thermal properties of Ti-Al-N coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 235. – P. 506-512.
29. Zou C. et al. Characterization and Mechanical Properties of Ti–Al–Cr–N Nanocomposite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Middle Frequency Magnetron Sputtering // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 50, No. 12R. – P. 125806.
30. Fox-Rabinovich G. S. et al. Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, No. 5-6. – P. 1804-1813.
31. Lind H. et al. Improving thermal stability of hard coating films via a concept of multicomponent alloying // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99, No. 9. – P. 091903.

32. Forsén R. et al. Decomposition and phase transformation in TiCrAlN thin coatings // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2012. – Vol. 30, No. 6. – P. 061506.
33. Kutschej K. et al. A new low-friction concept for Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N based coatings in high-temperature applications // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188. – P. 358-363.
34. Pfeiler M. et al. The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27, No. 2. – P. 502-506.
35. Franz R., Mitterer C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 228. – P. 1-13.
36. Kutschej K. et al. Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti–Al–V–N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, No. 5-6. – P. 1731-1737.
37. Yang K. et al. Effect of Mo content on the structure and mechanical properties of TiAlMoN films deposited on WC–Co cemented carbide substrate by magnetron sputtering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 52. – P. 29-35.
38. Gao T. et al. Influence of Mo content on properties of Ti–Al–Mo–N films // *Surface Engineering*. – 2021. – Vol. 37, No. 4. – P. 519-526.
39. Tomaszewski Ł. et al. TiAlN based wear resistant coatings modified by molybdenum addition // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 121. – P. 223-229.
40. Glatz S. A. et al. Thermal stability and mechanical properties of arc evaporated Ti–Al–Zr–N hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 266. – P. 1-9.
41. Chen L. et al. Influence of Zr on structure, mechanical and thermal properties of Ti–Al–N // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519, No. 16. – P. 5503-5510.



42. Yang B. et al. Effect of Zr on structure and properties of Ti–Al–N coatings with varied bias // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 38. – P. 81-86.
43. Mikula M. et al. Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti-Al-N hard coatings // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 121. – P. 59-67.
44. Chen Y. H. et al. Enhanced thermal stability and fracture toughness of TiAlN coatings by Cr, Nb and V-alloying // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 342. – P. 85-93.
45. Mayrhofer P. H., Rachbauer R., Holec D. Influence of Nb on the phase stability of Ti–Al–N // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 63, No. 8. – P. 807-810.
46. Rachbauer R., Holec D., Mayrhofer P. H. Increased thermal stability of Ti–Al–N thin films by Ta alloying // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 211. – P. 98-103.
47. Hollerweger R. et al. Origin of high temperature oxidation resistance of Ti–Al–Ta–N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 257. – P. 78-86.
48. Pfeiler M. et al. On the effect of Ta on improved oxidation resistance of Ti–Al–Ta–N coatings // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2009. – Vol. 27, No. 3. – P. 554-560.
49. Yang Y. et al. Improved Ti-Al-N coatings through Ta alloying and multilayer architecture // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 328. – P. 428-435.
50. Grossmann B. et al. Tailoring age hardening of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N by Ta alloying // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2017. – Vol. 35, No. 6. – P. 060604.
51. Eremeev S. V., Shugurov A. R. Chemical bonding analysis in Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>N solid solutions // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 395. – P. 125802.
52. Sui X. et al. Effect of Ta content on microstructure, hardness and oxidation resistance of TiAlTa<sub>2</sub>N coatings // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 58. – P. 152-156.

53. Sangiovanni D. G., Chirita V., Hultman L. Toughness enhancement in TiAlN-based quaternary alloys // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520, No. 11. – P. 4080-4088.
54. Mikula M. et al. Experimental and computational studies on toughness enhancement in Ti-Al-Ta-N quaternaries // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2017. – Vol. 35, No. 6. – P. 060602.
55. Shugurov A. R. et al. Study of crack resistance of TiAlN coatings by scratch testing // *Physical Mesomechanics*. – 2017. – Vol. 20, No. 2. – P. 185-192.
56. Seidl W. M. et al. Improved mechanical properties, thermal stabilities, and oxidation resistance of arc evaporated Ti-Al-N coatings through alloying with Ta // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 344. – P. 244-249.
57. Seidl W. M. et al. Influence of Ta on the fracture toughness of arc evaporated Ti-Al-N // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 150. – P. 24-28.
58. Grossmann B. et al. High-temperature tribology and oxidation of  $Ti_{1-x}Al_xTa_yN$  hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 342. – P. 190-197.
59. Pogrebnyak A. D. et al. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 153. – P. 47-59.
60. Li N., Liu X. Y. mechanical behavior of metal/ceramic interfaces in nanolayered composites—experiments and modeling // *Journal of materials science*. – 2018. – Vol. 53, No. 8. – P. 5562-5583.
61. Matizamhuka W. Structure-properties relationships // *MicrostructureProperty Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials*. – Springer, Cham, 2016. – P. 75-103.
62. Anwar S., Anwar S., Nayak P. Multilayer composite ceramic-metal thin film: Structural and mechanical properties // *Surfaces and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 110-116.
63. Hall E. O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1951. – Vol. 64, No. 9. – P. 747.

64. Petch N. J. The orientation relationships between cementite and  $\alpha$ -iron // *Acta Crystallographica*. – 1953. – Vol. 6, No. 1. – P. 96-96.
65. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
66. Selivanov K. S. et al. Erosive wear behavior of Ti/Ti (V, Zr) N multilayered PVD coatings for Ti-6Al-4V alloy // *Wear*. – 2019. – Vol. 418. – P. 160-166.
67. Shuai J. et al. Comparative study on crack resistance of TiAlN monolithic and Ti/TiAlN multilayer coatings // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 5. – P. 6672-6681.
68. He M. Y., Evans A. G., Hutchinson J. W. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: role of residual stresses // *International Journal of Solids and Structures*. – 1994. – Vol. 31, No. 24. – P. 3443-3455.
69. Tsai Y. Z., Duh J. G. Tribological behavior of CrAlSiN/W<sub>2</sub>N multilayer coatings deposited by DC magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518, No. 24. – P. 7523-7526.
70. Hutchinson J. W. Stresses and failure modes in thin films and multilayers // *Notes for a Dcamm Course*. Technical University of Denmark, Lyngby. – 1996. – Vol. 1. – P. 14.
71. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76. – P. 328-336.
72. Shuai J. et al. Comparative study on crack resistance of TiAlN monolithic and Ti/TiAlN multilayer coatings // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 5. – P. 6672-6681.
73. Kumar S., Curtin W. A. Crack interaction with microstructure // *Materials today*. – 2007. – Vol. 10, No. 9. – P. 34-44
74. Vereschaka A. A., Grigoriev S. N. Study of cracking mechanisms in multilayered composite nano-structured coatings // *Wear*. – 2017. – Vol. 378. – P. 43-57.
75. Rahsepar M., Bahrololoom M. E. Study of surface roughness and corrosion performance of Ni/Zn-Fe and Zn-Fe/Ni compositionally modulated multilayer

- coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 204, No. 5. – P. 580-585.
76. Ersen O. et al. Relation between interfacial structure and mechanical properties in AlN/TiN bilayers investigated by EXAFS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005. – Vol. 234, No. 3. – P. 308-320.
77. Sui X. et al. Improved surface quality of layered architecture TiAlTaN/Ta coatings for high precision micromachining // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 320. – P. 298-303.
78. Kathrein M. et al. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, No. 5-6. – P. 1867-1871.
79. Koller C. M. et al. Structure and mechanical properties of architecturally designed Ti-Al-N and Ti-Al-Ta-N-based multilayers // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – P. 125355.
80. Koller C. M. et al. Thermally-induced phase transformation sequence of arc evaporated Ta-Al-N coatings // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 113. – P. 75-78.
81. Yang Y. et al. Improved Ti-Al-N coatings through Ta alloying and multilayer architecture // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 328. – P. 428-435.
82. Jiang C. L. et al. Influence of titanium interlayer thickness distribution on mechanical properties of Ti/TiN multilayer coatings // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 632. – P. 97-105.
83. Seidl W. M. et al. Mechanical properties and oxidation resistance of Al-CrN/Ti-Al-Ta-N multilayer coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 347. – P. 427-433
84. Ali R., Sebastiani M., Bemporad E. Influence of Ti-TiN multilayer PVDcoatings design on residual stresses and adhesion // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 75. – P. 47-56.

85. Seidl W. M. et al. Influence of coating thickness and substrate on stresses and mechanical properties of (Ti, Al, Ta) N/(Al, Cr) N multilayers // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 347. – P. 92-98.
86. Li N. et al. In situ nanoindentation study of plastic co-deformation in AlTiN nanocomposites // *Scientific reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 6633.
87. Romero E. C. et al. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 378. – P. 124941.
88. Wang F. et al. Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 127. – P. 124-132.
89. Yue J., Liu Y., Li G. Template-induced coherent growth and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>/TiN nano-multilayers // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 60, No. 4. – P. 240-243.
90. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., et al. Tuning of mechanical properties of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings through Ta alloying // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. - №382. – 125219.
91. A. V. Pshyk, L. E. Coy, G. Nowaczyk, et al. High temperature behavior of functional TiAlBSiN nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.*. - 2016. - №305. - C. 49-61.
92. W. Tillmann and M. Dildrop Influence of Si content on mechanical and tribological properties of TiAlSiN PVD coatings at elevated temperatures // *Surf. Coat. Technol.*. - 2017. - №321. - C. 448-454.
93. S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, et al. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti,Si,Al)N coatings // *Thin Solid Films*. - 2001. - №391. - C. 398-399.
94. S. Veprek, R. F. Zhang, M. G. J. Veprek-Heijman, et al. Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications // *Surf. Coat. Technol.*. - 2010. - №204. - C. 1898-1906.

95. Çalişkan H., Panjan P., Paskvale S. Monitoring of Wear Characteristics of TiN and TiAlN Coatings at Long Sliding Distances // Tribol. Trans.. - 2014. - №57. - С. 496-502.
96. Shugurov A.R., Kuzminov E. D., Garanin Yu. A. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti–Al–Ta–N coatings alloyed with Si // Russian Physics Journal. - 2023. - №65. - С. 1762–1767.
97. Бассани Ф., Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж.П. Парравичини; пер. с англ., под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: «Наука». – 1982. – 392 с.
98. Минкин, В.И. Теория строения молекул /В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. — Ростов-на-Дону: "Феникс". – 1997. – 560с.
99. Jones, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects / R.O. Jones, O. Gunnarsson. // Reviews of Modern Physics. – 1989. – Vol. 61, № 3. – P. 689–746.
100. Blugel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // J. Grotendorst, S. Blugel, D. Marx: Computational Nanoscience: Do It Yourself!. – Julich: John von Neumann Institute for Computing. – 2006. – P. 85-129.
101. Bloch F., Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern // Zeitschrift für Physik. – 1928. – P. 555–600.
102. Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients// Rev. Mod. Phys. – 1992. – V. 64. – P. 1045.
103. Fermi E. Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali // Il Nuovo Cimento. - 1934. - №11. - С. 157-166.
104. Chelikowsky J. R. The Pseudopotential-Density Functional Method (PDFM) Applied to Nanostructures// J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – V. 33. – P. 33.
105. Харрисон У. А. Теория твердого тела. - 1-е изд. - М.: Мир, 1972
106. Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials// Phys. Rev. Lett. – 1979. – V. 43. – P. 1494.

107. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory// *Comp. Phys. Commun.* – 1999. – V. 119. – P. 67.
108. Bachelet G., Hamann D. R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu// *Ibid.* – 1982. – V. 26. – P. 4199.
109. Kerker G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications// *J. Phys.* – 1980. – V. 13. – P. 189.
110. Greenside H. S., Schlüter M. Pseudopotentials for the 3d transition-metal elements// *Phys. Rev.* – 1983. – V. 28. – P. 535.
111. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism// *Ibid.* 1990. – V. 41. – P. 7892.
112. Blöchl P. E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations// *Ibid.* 1990. – V. 41. – P. 5414.
113. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method// *Ibid.* 1999. – V. 59. – P. 1758.
114. Laasonen K., Pasquarello A., Car R. et al. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials// *Ibid.* – 1993. – V. 47. – P. 10142.
115. Corso A.D., Pasquarello A. and Baldereschi A. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* - 1997. - №56. - 11369.
116. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set// *Phys. Rev.* – 1996. – V. 54. – P. 11169.
117. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set// *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – V. 6. – P. 15.
118. Troullier N., Martins J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations// *Phys. Rev.* – 1991. – V. 43. – P. 1993.
119. Richard F. W. Bader *Atoms in Molecules - A Quantum Theory.* - Oxford: Oxford University Press, 1990.

120. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Compute Mater.* – 2009. – V. 21. – 084204.
121. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation, *J. Comp. Chem.* – 2007. – V. 28. – P. 899-908.
122. G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* – 2006. – V. 36 – P. 254-360.
123. Gonze X. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments. / Gonze, X., Amadon, B., Antonius, G. et al. // *Comput. Phys. Commun.* – 2020. – Vol. 248. –P. 1070-1112.
124. Romero A.H. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities. / Romero, A.H., Allan, D.C., Amadon, B. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 152. – P. 124-226.
125. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple. / Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.



## Приложение А

### Раздел 2 Fundamentals of first-principles calculations of solids

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ11	Огнев Сергей Олегович		

Консультант школы отделения (НОЦ) ИЯТШ ОЭФ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Кудияров В.Н.	к.т.н.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) ШБИП ОИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина О.С.	-		

## Приложение A Fundamentals of first-principles calculations of solids

In this work, first-principles calculations were performed in the ABINIT software package using adiabatic, one-electron, and zone approximations; the Schrödinger equation modified with approximations was solved – the Kohn–Sham equation; a pseudopotential model was used to describe the crystalline potential.

### 2.1 Main approximations

Any solid is a system of  $\sim 10^{23}$  particles per  $\text{cm}^3$ , which continuously interact with each other. This fact makes the calculation of energy levels and wave functions of a solid without the use of simplifying assumptions practically impossible with the modern development of computer technology [97].

The complete Hamiltonian of a crystal as a set of electrons, nuclei and their interactions among themselves and with each other can be represented in the form:

$$\hat{H}_t = \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL}, \quad (\text{A.1})$$

where  $\hat{T}_e$  and  $\hat{T}_L$  are operators of the kinetic energy of electrons and atomic nuclei, respectively,  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eL}$ ,  $\hat{V}_{LL}$  are operators of the interaction of electrons with each other, electrons with nuclei, and nuclei with each other, respectively.

Let us represent these operators in the form (A.2). We will consider the nonrelativistic form and not take into account the presence of electron spins.

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, & \hat{T}_L &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, & \hat{V}_{eL} &= \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, & \hat{V}_{LL} &= \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

where indexes  $i, j$  refer to electrons; indexes  $I, J$  refer to nuclei;  $Z$  is the charge of the nucleus,  $e$  is the charge of the electron.

In the Schrödinger equation

$$\hat{H}_t \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (\text{A.3})$$

the wave function  $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$  depends on the set of spatial and spin coordinates of the nuclei  $\{\vec{R}\}$  and electrons  $\{\vec{r}\}$  of the system. This significantly complicates the solution of the problem (A.3) up to its complete insolubility. The use of approximations allows us to partially neutralize this problem. Let us consider each approximation in more detail.

### 2.1.1 Adiabatic approximation

The adiabatic approximation or Born-Oppenheimer approximation [98] is carried out by dividing the system into nuclei of great mass and positive charge, and electrons of small mass and negative charge. A considerable mass difference leads to considerable differences between the velocities of the nuclei and electrons, which makes it possible to consider with good accuracy the atomic nuclei at rest with respect to the electrons moving round them. As a result of this approximation, the problem of finding the wave function of the system (A.3) is divided into two interrelated subtasks for finding eigenvalues separately for nuclei and for electrons, taking into account their interactions with each other. The first subtask consists in determining the energy of the electron subsystem  $E_n$  with the nuclei fixed in their resting positions. In the Schrödinger equation these energies will be used in the form of potential energy for the nuclei.

In the case where the eigenfunctions of the full Hamiltonian are given in the form

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\})\psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \quad (\text{A.4})$$

we end up with two equations:

$$\hat{H}_e\psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL})\psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_n\psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{H}_L\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = (\hat{T}_L + \hat{V}_{LL})\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}) = E_{n,\nu}\chi_{n,\nu}(\{\vec{R}\}), \quad (\text{A.6})$$

where index  $n$  is quantum numbers to describe states of electrons, index  $\nu$  is quantum numbers to describe the states of the system of nuclei.

Equation (A.5) uses the electron Hamiltonian, which depends parametrically on the coordinates of the nuclei of the system.

The result of the separation will be two related subproblems about the states of the nuclei (A.6) and electrons (A.5), determining the energy of the electron subsystem  $E_n$  in the situation of fixed coordinates of the nuclei  $\{\vec{R}\}$ .

### 2.1.2 One-electron approximation

To simplify the problem (A.5) several calculation methods have been developed, the first of which is the Hartree-Fock method or self-consistent field method. Its idea is that the interaction of an electron with its environment is replaced by the interaction with some averaged field  $V(\vec{r})$ , which reduces the quantum-mechanical many-body problem to the solution of a one-particle equation.

The disadvantage of this method is that the Hartree-Fock equations do not assume the assignment of real electrons to particular states. These equations are obtained by approximating the wave function and further varying the orbitals included in the wave function so as to minimize the energy. From the analysis of the obtained equations it follows that each orbital is an eigenfunction of some operator coinciding with the Hamiltonian of the electron moving in the field of nuclei and the averaged field of other  $N-1$  electrons. This leads to a lack of strict proof of the correspondence between the solution of the self-consistent field equations and the physical quantities.

The further development of the Hartree-Fock method consists in creation of the electron density functional theory (DFT), the essence of which is to calculate the electron density as a function of three coordinates instead of a wave function of the electron system, each of which has three spatial coordinates [99]. The electron density functional method is used together with the Kohn-Sham formalism, which considers independent electrons in some effective potential, including the static potential of atomic nuclei, taking into account the exchange interaction and electron correlation.

There are several ways of simplification:

- Local Density Approximation (LDA) – calculation of the exchange energy for a spatially homogeneous electron gas within the Thomas-Fermi model;
- Generalized Gradient Approximation (GGA) – the exchange-correlation functional of electron density and its first spatial derivative is calculated.

In the density functional theory, the total energy  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}]$  of a system of interacting atoms and electrons is a function of atomic positions  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}]$  and electron density  $n(\mathbf{r})$ .

The density of electrons can be expressed in terms of occupied single-particle orbitals  $\psi_i(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i(occ)}^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.7})$$

where  $i$  is the index of states. If the total energy functional  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}]$  is minimized with respect to the electronic degrees of freedom  $\{\psi_i\}$ , we restore the Born-Oppenheimer surface  $\Phi[\{\mathbf{R}\}]$ :

$$\Phi[\{\mathbf{R}\}] = \min_{\psi_i} E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}], \quad (\text{A.8})$$

on which the atoms are located. The derivative  $\Phi[\{\mathbf{R}\}]$  based on atomic position  $\mathbf{R}^\mu$  gives the force  $\mathbf{F}^\mu$ ,

$$\mathbf{F}^\mu = -\nabla_{\mathbf{R}^\mu} \Phi[\{\mathbf{R}\}], \quad (\text{A.9})$$

which affects the atom  $\mu$ , linking the electronic structure with structural optimization and molecular dynamics calculations. The energy functional is divided into several summands:

$$E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}] = E_{kin}[\{\psi_i\}] + E_H[\{\psi_i\}] + E_{xc}[\{\psi_i\}] + E_{ext}[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}] + E_{ion}[\{\mathbf{R}\}], \quad (\text{A.10})$$

where  $E_{kin}$  is the kinetic energy of noninteracting electrons,  $E_H$  is the Hartree energy or the classical Coulomb energy of the electrons,  $E_{xc}$  is the exchange correlation energy, which contains terms derived from the Pauli principle, which is due to the repulsive Coulomb electron-electron interaction and the contribution of the kinetic energy of interacting electrons. For example, in the local density approximation

$E_{xc}[n]$  is written as  $\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ .  $E_{ext}$  is the interaction energy of electrons with ions, which is described by the  $1/r$  potential in both fully electronic methods and pseudopotentials,  $E_{ion}$  is the classical Coulomb energy of ions. [100]

To obtain single-particle wave functions  $\psi_i(\mathbf{r})$ , the total energy is minimized, taking into account normalization

$$\int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad (\text{A.11})$$

which leads to the Kohn-Sham equations and to finding the eigenvalues  $\varepsilon_i$  for the eigenfunctions  $\psi_i(\mathbf{r})$ :

$$\hat{H}[n]\psi_i[n] = \varepsilon_i[n]\psi_i[n], \quad (\text{A.12})$$

where all values depend on the electron density  $n$ .

In equation (A.10) the Hamiltonian  $\hat{H}$  can be represented as a sum of the corresponding terms. This allows us to search for the eigenvalue in the form:

$$\left( \hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.13})$$

In the real space representation, the terms individually represent:

- kinetic energy:

$$\hat{T}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} \quad (\text{A.14})$$

- external potential:

$$V_{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} \frac{e^2 Z^{\mu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\mu}|} \quad (\text{A.15})$$

- Hartree potential:

$$\Delta_{\mathbf{r}} V_H(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 n(\mathbf{r}) \quad (\text{A.16})$$

- exchange-correlation-potential (LDA):

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (\text{A.17})$$

The pseudopotential method, which will be discussed later, allows us to replace  $\hat{V}_{ext}$  to  $\hat{V}_{ps}$  for each atom  $\mu$ .

The external potential  $\hat{V}_{ext}[\{\mathbf{R}\}]$ , and hence the Hamiltonian  $\hat{H}[\{\mathbf{R}\}]$  and the wave functions  $\psi_i(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$  clearly depend on the positions  $\{\mathbf{R}\}$  of all atoms, which are changed at certain steps to optimize the structure of the atom or each time step of the molecular dynamics algorithm. Once the self-consistency condition for electron density is satisfied, the positions of the atoms are moved using the molecular statics or molecular dynamics time step,  $\{\mathbf{R}(t)\} \rightarrow \{\mathbf{R}(t + \Delta t)\}$ . Thus, for the  $N_{MD}$  time steps of a molecule, the eigenvalue problem must be solved  $N_{MD}N_{iter}$  times. These arguments imply a specific cycle structure of the typical first-principles method and a specific sequence for computing various elements. The diagram is shown in Figure A.1.

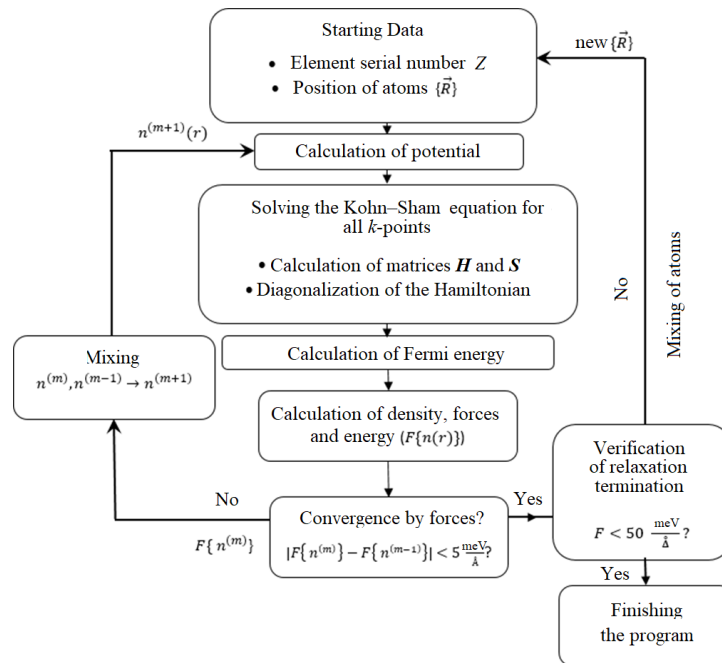


Figure A.1 – Block diagram for the self-consistent calculation of the electron density functional.

Typical codes use the LDA exchange correlation potentials and the Hedin and Lundquist or Vosko, Wilk, and Naseir or the GGA Perdue-Burke-Ernzerhof functionals as analytical expressions of density and their derivatives in the GGA case.

### 2.1.3 Zone Approximation

In addition to adiabatic and one-electron approximations, a zone approximation is often used, which consists in isolating a certain unit cell. For this cell, the Schrödinger equation is composed and solved using the crystal potential. In the framework of the zone approximation, only two approaches to calculate the wave functions of electrons have been developed to date. These approaches are equivalent, but are capable of producing somewhat different results.

The first approach: the desired wave functions are decomposed by the full system of Bloch functions; decomposition coefficients are determined on the basis of the condition of satisfying the desired functions by the corresponding Schrödinger equation [101]. Based on the Bloch theorem, a wave function is constructed  $\phi_k(\mathbf{r})$ , which, when considering a periodic potential field, has the following form:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}), \quad (\text{A.18})$$

where  $u_k(\mathbf{r})$  is a periodic function varying according to a given period of the crystal potential, the index  $k$  helps to classify the states, corresponding to the wave vector  $\mathbf{k}$  of the electrons in the crystal.

Based on the first approach, methods for calculating the band structure were developed including the pseudopotential method, the method of strongly coupled electrons, and the method of orthogonalized plane waves.

The second approach: decomposition of the wave functions of electrons in the lattice into a complete system of functions that satisfy the corresponding Schrödinger equation for the isolated unit cell. The requirement that the functions to be sought correspond to the boundary conditions is then established, on the basis of which the expansion coefficients are found. This approach includes the method of cells and the method of attached plane waves.

The choice of the method depends primarily on the computing power and symmetry conditions: the system of basis functions which corresponds to the smallest number of expansion terms describing the function under study should be used.



## 2.2 Pseudopotential method

The pseudopotential method consists in reducing the degree of oscillation of the valence wave functions of electrons near the atomic nucleus [102]. The wavefunctions of the inner or core-shell electrons are assumed to be unchanged by alterations in the external environment of the atom. The influence of the core-shell electrons is involved in the effective charge of the ion.

This procedure is analogous to replacing the strong electron-ion potential with a weaker pseudopotential reflecting the basic properties of valence electrons. The system of nuclei and electrons is replaced by a system of pseudovalent electrons and pseudo-ions whose potential outside some trim radius  $r_C$  coincides with the potential of the true ion. The effect of the potential inside the sphere is weaker, which is the weakness of the internal potential, and represents the main aspect of pseudopotential theory, since the solution of the Schrödinger equation inside the sphere of radius  $r_C$  is much easier due to the decomposition of the desired wave function over a smaller number of basis functions.

The first work related to the pseudopotential theory is considered to be that of Enrico Fermi [103] on the study of the shift of the wave function of high-lying states of alkali metals when perturbed by other neighboring atoms. According to the results of Fermi's work, the pseudopotential, which reproduces the phase shift, has scattering properties similar to the true potential [104].

### 2.2.1 Theory of pseudopotential construction

To construct the pseudopotential, we use the orthogonalized plane wave (OPW) method and several assumptions:

- all electrons of the system are divided into inert electrons of the "core" of the atom (the core-shell electrons) and valence electrons;
- it is assumed that the system's core-shell electrons are analogous to the electrons of the free atom.

These assumptions allow us to represent matter as a sum of ionic cores consisting of the atomic nucleus + core-shell electrons and the valence electrons between the atoms (Figure A.2).

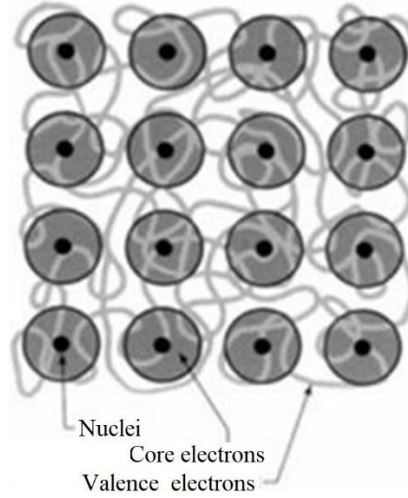


Figure A.2 – Substance representation in the pseudopotential model [104]

The correctness of calculation depends on the accuracy of the wave function of valence electrons [104].

The next action replaces the multi-electron problem with the self-consistent field problem, in which the effects of interactions between electrons are taken into account through a certain self-consistent potential  $V(\vec{r})$ , which also includes exchange and correlations.

Let us consider one atom of such a system. The equation for the eigenvalues that the wave functions of the valence electrons must satisfy has the form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi^{AE} + V(\vec{r})\Psi^{AE} = \varepsilon\Psi^{AE}, \quad (\text{A.19})$$

where the index AE (All Electron wave function) implies a wave function calculated without applying the pseudopotential approximation.

Let us turn to the consideration of a single ion in which the wave functions of the core-shell electrons satisfy this equation with potential  $V(\vec{r})$ . The Schrödinger equation for the core-shell electrons is:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi_{nl}^{AE} + V(\vec{r})\Phi_{nl}^{AE} = \varepsilon_{nl}\Phi_{nl}^{AE} \quad (\text{A.20})$$

The next step is to decompose the wave functions of the valence electrons into a series of OPW:

$$\chi^{OPW}(\vec{k}) = |e^{i\vec{k}*\vec{r}}\rangle - \sum_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} | e^{i\vec{k}*\vec{r}} \rangle \quad (\text{A.21})$$

Let us introduce the operator of the projection of the wave functions on the core-shell states:

$$P = \sum_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} | \quad (\text{A.22})$$

And the expansion of the wave function in a series on the OPW will look like

$$\Psi^{AE} = (1 - P) \sum_k a_k |e^{i\vec{k}*\vec{r}}\rangle \quad (\text{A.23})$$

We will call  $\phi^{PS}$  the pseudowave function. Expressing (A.23) through  $\phi^{PS}$  and substituting this expression in (A.19), we obtain the differential equation for  $\phi^{PS}$ , which, taking into account the regrouping of terms, will look like

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi^{PS} + V(\vec{r}) \phi^{PS} - \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) P \phi^{PS} + \varepsilon P \phi^{PS} = \varepsilon \phi^{PS} \quad (\text{A.24})$$

We combine the second, third, and fourth terms from the left and denote by  $W$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi^{PS} + W(\vec{r}) \phi^{PS} = \varepsilon \phi^{PS} \quad (\text{A.25})$$

From (A.20) and (A.22) we obtain

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) P = \sum_{nl} \varepsilon_{nl} |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} |, \quad (\text{A.26})$$

which allows us to rewrite the pseudopotential in a more convenient form:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{nl} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) |\Phi_{nl}^{AE}\rangle \langle \Phi_{nl}^{AE} | \quad (\text{A.27})$$

Equation (A.27) is called the pseudopotential equation. It is expected that the value of  $W$  will be quite small. The solution of equation (A.25) using (A.27) will

give absolutely correct eigenvalues of energy, which will further lead to correct calculation of wave functions.

It should be said that there is some ambiguity in the pseudopotential theory: adding any linear combination of the wave functions of the core-shell electrons to the solution to equation (A.25) will result in the same true wave function:

$$\Psi^{AE} = (1 - P)\phi^{PS} \quad (\text{A.28})$$

This is equivalent to the existence of a set of expressions for the pseudopotential. In particular, the difference  $(\varepsilon - \varepsilon_{nl})$  in (A.27) can be replaced by any function of energy and of  $n$  and  $l$  with the energy eigenvalues for (A.25) preserved. This is most easily seen by writing down equation (A.25) with a pseudopotential of a more general form, assuming energies equal to  $\varepsilon'$ :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\phi^{PS}(\vec{r}) + \sum_{nl} f_{nl}(\varepsilon)\Psi_{nl}^{AE}(\vec{r}) \int \Psi_{nl}^{AE*}(\vec{r}')\phi^{PS}(\vec{r}')d\tau' = \varepsilon'\phi(\vec{r}) \quad (\text{A.29})$$

We multiply this expression on the left by the complex conjugate true wave function  $\Psi^{AE*}$  and integrate over the whole volume. The true Hamiltonian in the first term is hermitian, so the first integral can be written as

$$\varepsilon \int \Psi^{AE*} \phi^{PS} d\tau$$

The second term is identically equal to zero, since the wave functions of the valence electrons are orthogonal to the wave functions of the core-shell electrons. As a result, we have

$$\varepsilon \int \Psi^{AE*} \phi^{PS} d\tau = \varepsilon' \int \Psi^{AE*} \phi^{PS} d\tau \quad (\text{A.30})$$

This results in the identity equality of energies in front of the integrals, since the functions under the integrals refer to the same state and cannot be orthogonal.

Thus, a certain scatter in the choice of  $f_{nl}(\varepsilon)$  has been clearly demonstrated: there is no single "true" pseudopotential, there are several ways of choosing a pseudopotential and all of them will give correct solutions. Each of them, if equation

(A.25) is solved accurately, will correspond to perfectly correct eigenvalues of energy and wave functions [105].

There are four generally accepted criteria for choosing the most optimal pseudopotential:

- The pseudowave function must not contain nodes. This is necessary to obtain a smooth pseudowave function.
- The pseudowave function must be continuous and twice differentiable, hence at the stitching point ( $r=r_C$ )

$$\phi_{nl}^{PS}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_C} = \phi_{nl}^{AE}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_C}, \quad (\text{A.31})$$

where  $\phi_{nl}^{AE} = rR_{nl}^{AE}$  is the solution to the radial Schrödinger equation for the energy  $\varepsilon_{nl}$ .

The charges concentrated inside a sphere with radius  $r_C$  must coincide for both wave functions:

$$\int_0^{r_C} |\phi_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_C} |\phi_{nl}^{AE}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (\text{A.32})$$

The eigenvalues of both wave functions must also be equal:

$$\varepsilon_{nl}^{PS} = \varepsilon_{nl}^{AE}. \quad (\text{A.33})$$

A potential satisfying these criteria is usually referred to as a “norm conserving potential”. Such a potential can be constructed according to various schemes, which creates space in the choice of the final pseudopotential. Following the procedure [106], to obtain a pseudowave function, an intermediate, so-called screened pseudopotential is created by inverting the radial Schrödinger equation:

$$V_{scr,nl}^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\phi_{nl}^{PS}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (\phi_{nl}^{PS}(\vec{r})). \quad (\text{A.34})$$

Thus, it is possible to write two necessary conditions for creating a pseudopotential without singularities:

- it is necessary that the wave function has two continuous derivatives;

- the pseudowave function must change in the vicinity of the origin proportionally to  $r^{l+1}$ .

The final ionic pseudopotential is determined by subtracting the electrostatic and exchange-correlation screening contributions arising due to valence electrons from the screened potential (A.34) [107]:

$$V_{nl}^{PS}(\vec{r}) = V_{ecr,nl}^{PS}(\vec{r}) - V_H(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r}) \quad . \quad (\text{A.35})$$

A pseudopotential cannot be used if it is created only for a fixed atomic state and cannot be used in any other state. A pseudopotential must have the property of being "transferable," i.e., it must be applied to situations with different external environments of a given ion. In scattering theory, the equation is derived as:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln \left( \phi_{nl}^{PS}(\vec{r}, \varepsilon) \right) \Big|_{\substack{z=z_l \\ \vec{r}=\vec{r}_C}} = \frac{1}{\phi_{nl}^{PS}(\vec{r}_C, \varepsilon_l)^2} \int_0^{r_C} \phi_{nl}^{PS}(\vec{r}_C, \varepsilon_l)^2 d^3r \quad (\text{A.36})$$

The condition for a one-to-one correspondence of the pseudowave function to the wave function, as well as the property of the pseudopotential "transferability" is their coincidence on the section  $r > r_C$  and the fulfillment of condition (A.36) [108].

### 2.2.2 Norm-conserving Vanderbilt pseudopotential

The following pseudopotentials are the most common:

1) Kerker pseudopotential [109]. In 1980 Kerker proposed a normalized pseudopotential scheme, which uses a node-free pseudowave function of exponential form with an argument in the form of a fourth-degree polynomial. This pseudopotential manifests itself well at large  $r$  [104].

2) Pseudopotential of Hamann, Schlüter and Chiang [106]. This one involves calculating the total electron potential of a single atom and then multiplying it by some smooth short-range wave function. This makes it possible to get rid of the effect of attraction on the potential. A technique for constructing this type of pseudopotentials is shown in [108] and [110].

3) Vanderbilt pseudopotential. This type of pseudopotentials was proposed by Vanderbilt [111] and independently by Bloch [112] in 1990. The peculiarity of this

pseudopotential is the weakening of the normalization condition: the function at  $r < r_C$  is smoothed as much as possible, which significantly reduces the necessary detachment energy [113] and leads to a lack of charge. To level this problem, the attached atomic-center charges, defined in the form of the difference between the electron densities of the full and pseudowave wave functions, are introduced.

The Vanderbilt pseudopotential has a wide range of applications [114-117], in spite of some solvable problems connected with the scheme of its construction [113].

In this paper, the calculations were carried out using this type of pseudopotential, since it is most suitable for the calculation of transition metals. The scheme of construction of the Vanderbilt potential will be shown further on.

4) Trullier – Martins pseudopotential [118]. This type of pseudopotentials is similar to the Kerker scheme except that the polynomial in the exponent has the form

$$p(r) = \sum_{n=0}^6 c_{2n} r^{2n} \quad (\text{A.37})$$

The coefficients are chosen so that the potential obeys the normalization conservation criteria. In addition, it is required that the pseudowave function has four continuous derivatives on  $r_C$ . Figures A.3 and A.4 show examples of the considered pseudopotentials.

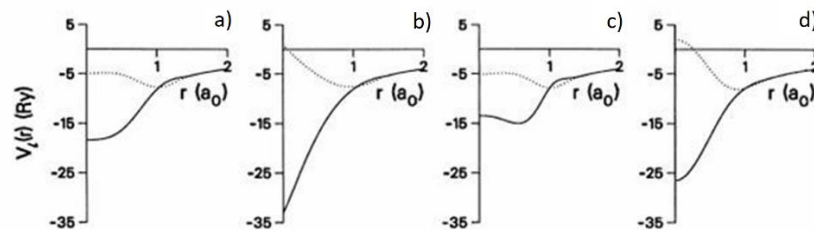


Figure A.3 – Ionic pseudopotentials constructed for carbon using the schemes: a) Trullier – Martins; b) Kerker; c) Hamann, Schlüter and Chiang; d) Vanderbilt. The continuous and dashed lines correspond to the s- and p-pseudopotentials, respectively [118].

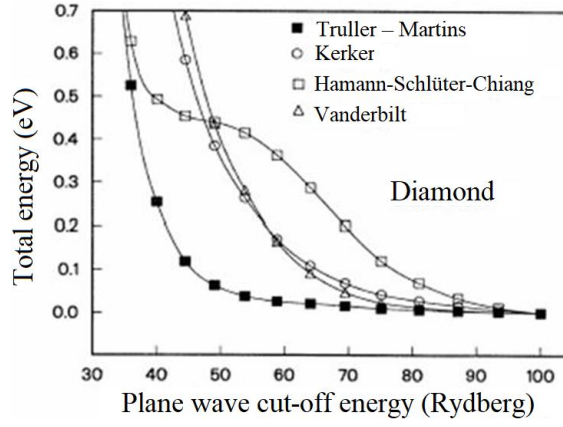


Figure A.4 – Dependence of the result of calculating the total energy per unit cell of a diamond crystal on the cutoff energy of plane waves for pseudopotentials constructed according to the four schemes

Let us consider a scheme for constructing the Vanderbilt pseudopotential. To do this, we write down the Schrödinger equation for the potential  $V_{AE}$  and the corresponding total wave function  $\psi_i (i = \{\varepsilon_i l m\})$ :

$$(-\Delta + V_{AE} - \varepsilon_i)|\psi_i\rangle = 0 \quad (\text{A.38})$$

We denote the integration within a sphere of radius  $R$  as  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R$ . Let us construct a pseudowave function  $\phi_i^{PS}$  that is smooth, smooth at the clipping radius  $\psi_i$ , and satisfies the normalization conservation condition  $Q_{ij} = 0$ , where

$$Q_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R - \langle \phi_i^{PS} | \phi_j^{PS} \rangle_R \quad (\text{A.39})$$

We introduce a local wave function of the following form:

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon + \Delta - V_{loc})|\phi_i\rangle \quad (\text{A.40})$$

tending to zero near  $R$ , where  $V_{AE} = V_{loc}$  and  $\phi_i^{PS} = \psi_i$ .

Form a matrix  $B_{ij} = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j \rangle$  and through it define a set of local wave functions:

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (\text{A.41})$$

Define a nonlocal overlap operator



$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.42})$$

and write the nonlocal part of the Vanderbilt pseudopotential

$$V_{NL} = \sum_{ij} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (\text{A.43})$$

where

$$D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij} \quad (\text{A.44})$$

Rewrite the condition  $Q_{ij} = 0$  in the form:

$$\langle \phi_i^{PS} | S | \phi_j^{PS} \rangle_R = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle_R \quad (\text{A.45})$$

It follows that  $\phi_i^{PS}$  satisfies the generalized equation on eigenvalues  $(H - \varepsilon_i S) | \phi_i^{PS} \rangle = 0$ , where  $H = -\Delta + V_{loc} + V_{NL}$ .

When calculating by the self-consistent method, the lack of valence charge in the region up to the cutoff radius is compensated as follows:

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}, \vec{k}} \phi_{\vec{n}\vec{k}}^{PS}(\vec{r})^* \phi_{\vec{n}\vec{k}}^{PS}(\vec{r}) + \sum_{ij} n_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (\text{A.46})$$

where

$$n_{ij} = \sum_{\vec{n}, \vec{k}} \langle \beta_i | \phi_{\vec{n}\vec{k}}^{PS} \rangle \langle \phi_{\vec{n}\vec{k}}^{PS} | \beta_j \rangle \quad (\text{A.47})$$

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) - \phi_i^{PS}(\vec{r})^* \phi_j^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{A.48})$$

Since the solution to the generalized equation on eigenvalues must be normalized

$$\langle \phi_{\vec{n}\vec{k}}^{PS} | S | \phi_{\vec{n}'\vec{k}'}^{PS} \rangle = \delta_{nn'} \quad (\text{A.49})$$

then it follows from (A.49) and (A.42) that  $\int p_v(r) d^3r = N_v$  is the number of valence electrons in the cell.

To apply the variational theory, the total energy

$$E_{tot} = \sum_{\vec{nk}} \left\langle \phi_{nk}^{PS} \left| -\Delta + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} \right| \beta_i \right\rangle \left\langle \beta_j \left| \phi_{nk}^{PS} \right. \right\rangle + E_H[\rho_v] + E_{XC}[\rho_v + \rho_c] \quad (\text{A.50})$$

is minimized with condition (A.49),  $\rho_c$  – "core" electron density,  $E_H$  – Hartree energy functional.

By determining the following values:

$$V_{HXC}(\vec{r}) = V_H^{[\rho_v]}(\vec{r}) + V_{XC}^{[\rho_v + \rho_c]}(\vec{r}) \quad (\text{A.51})$$

$$D_{ij}^{HXC} = \int V_{HXC}(\vec{r}) Q_{ij}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.52})$$

we can obtain the final characteristic equation

$$\left( -\Delta + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_{nk} \right) \phi_{nk}^{PS} = 0, \quad (\text{A.53})$$

where  $V_{loc} = V_{loc}^{ion} + V_{HXC}$  and  $D_{ij} = D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{HXC}$ .

### 2.3 Calculation of charge transfer using the Bader method

Richard Bader from McMaster University has developed an intuitive way of separating molecules into atoms, called the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [119], according to which the definition of an atom is based solely on the electron charge density. Zero-flux surfaces are used to separate atoms, which are two-dimensional surfaces on which the charge density is minimal at perpendicular to the surface (Figure A.5). Usually in molecular systems, the charge density reaches a minimum between atoms, and this is the natural place to separate atoms from each other.

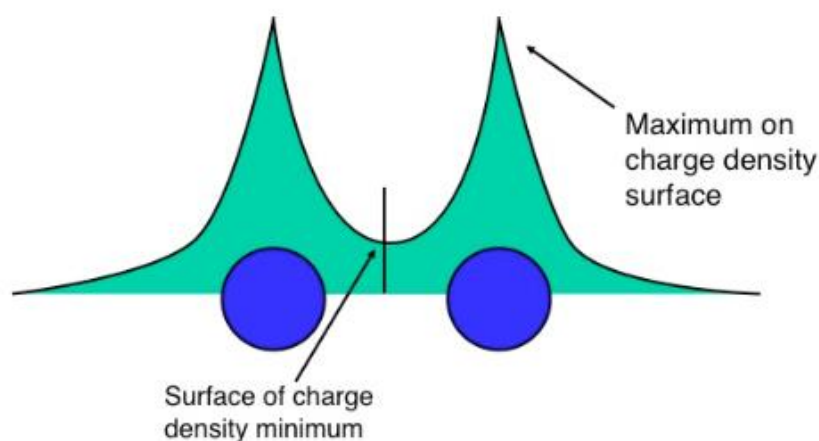


Figure A.5 – Charge density surfaces

The Bader's theory of atoms in molecules is often useful for charge analysis, since the charge enclosed in Bader's volume is a good approximation to the total electronic charge of an atom. The charge distribution can be used to determine the multipole moments of interacting atoms or molecules, to determine the hardness of atoms, from which it is possible to quantify the energy of charge removal from an atom. The theory also provides a definition of chemical bonding, which allows us to obtain numerical values of bond strength.

In this paper, a code written by the "HenkelmanGroup" was used to calculate charge transfer using Bader's method [120-122]. The authors developed a computational method for partitioning the charge density grid into Bader volumes. The partitioning algorithm follows a path of steep ascent along the charge density gradient along the k-point grid until the charge density maximum is reached. This k-point grid approach ensures the efficiency of the algorithm and allows us to analyze large meshes of systems of multiple atoms.

**Приложение Б Валентные электронные плотности соединений TiN, TaN, AlN при адсорбции атома кремния на поверхности (001), (110) и (111)**

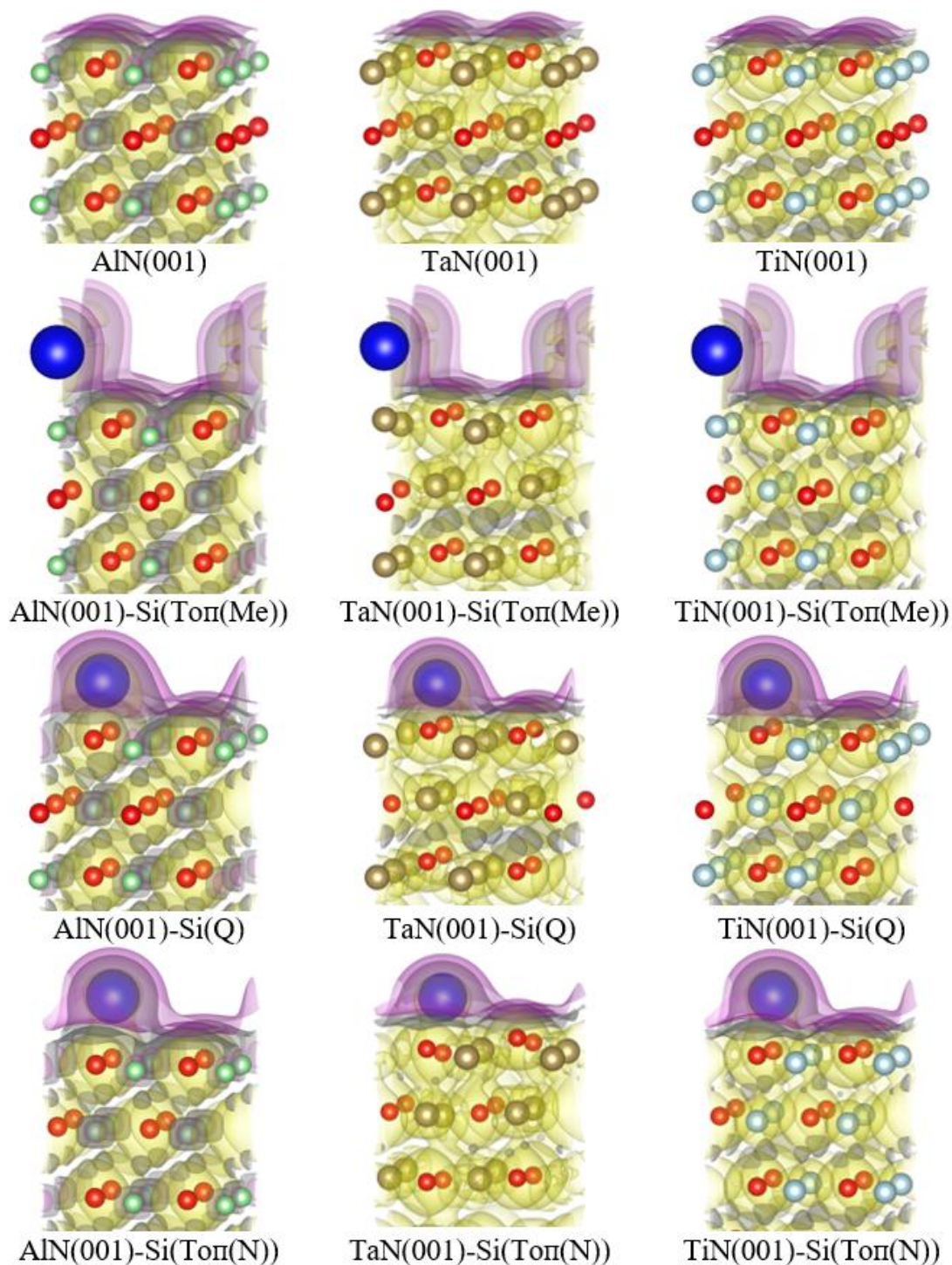


Рисунок Б1 – Адсорбция атома кремния на поверхности (001). Красным цветом показаны атомы азота, зеленым – алюминия, коричневым – тантала, голубым – титана, синим – кремния. Цветовая схема изоповерхностей: желтому соответствует заряд в  $0,05 e/\text{Å}^3$ , серому –  $0,02 e/\text{Å}^3$ , фиолетовому –  $0,01 e/\text{Å}^3$ .

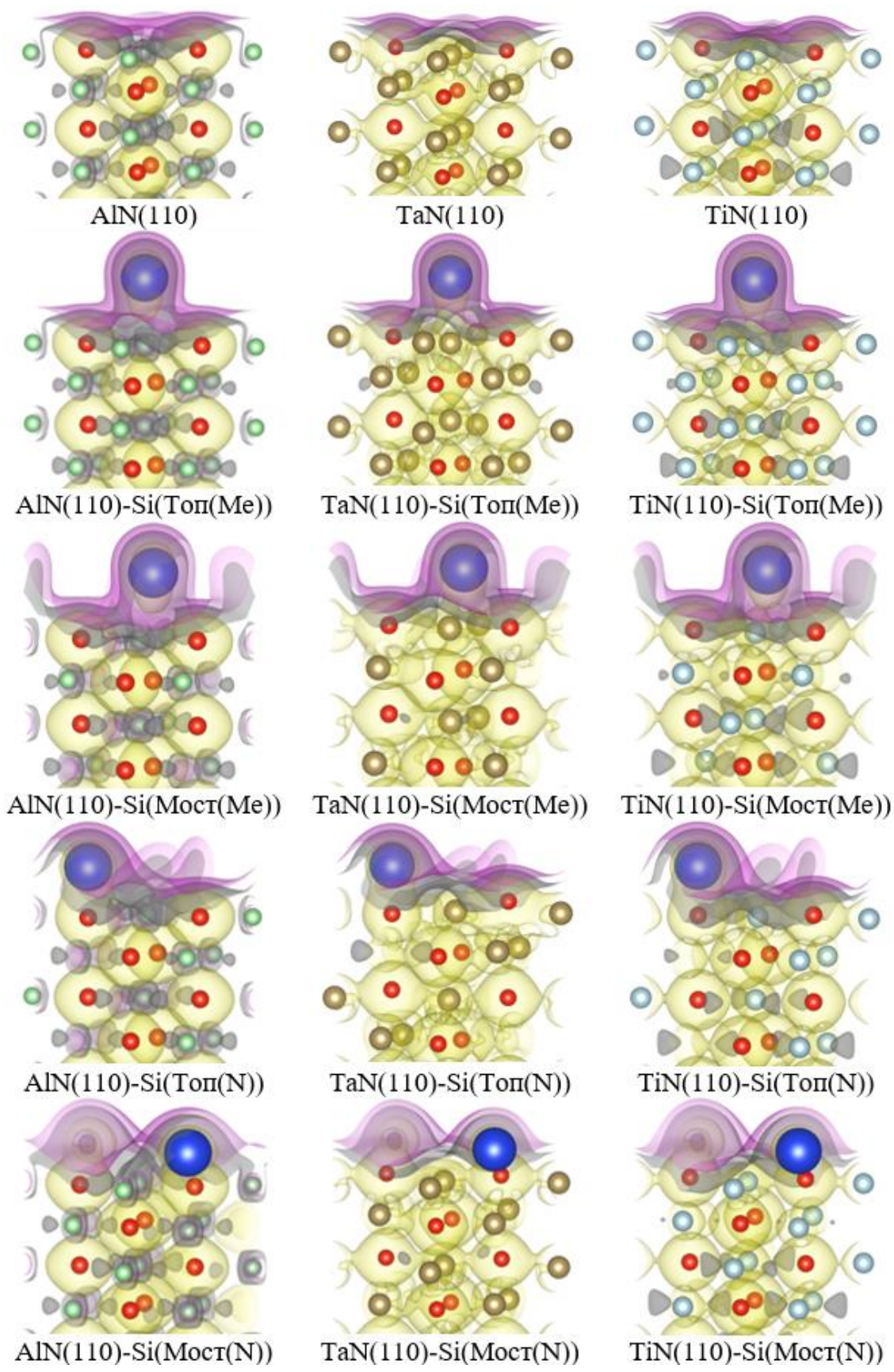


Рисунок Б2 – Адсорбция атома кремния на поверхности (110).

Обозначения и цветовая схема для атомов и изоповерхностей такие же, как и на рисунке рисунку Б1

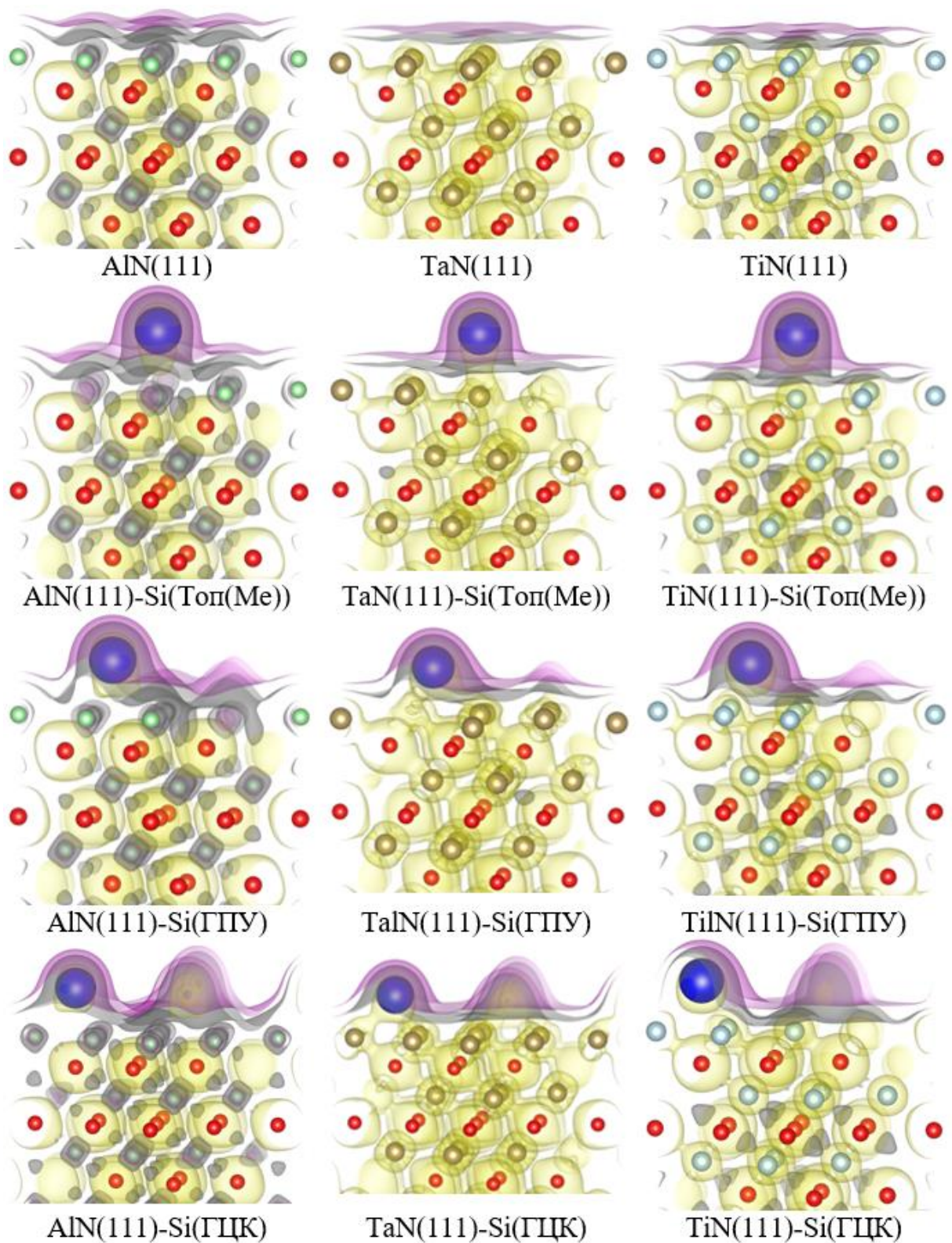


Рисунок Б3 – Адсорбция атома кремния на металлическом окончании поверхности (111). Обозначения и цветовая схема для атомов и изоповерхностей такие же, как и на рисунке Б1

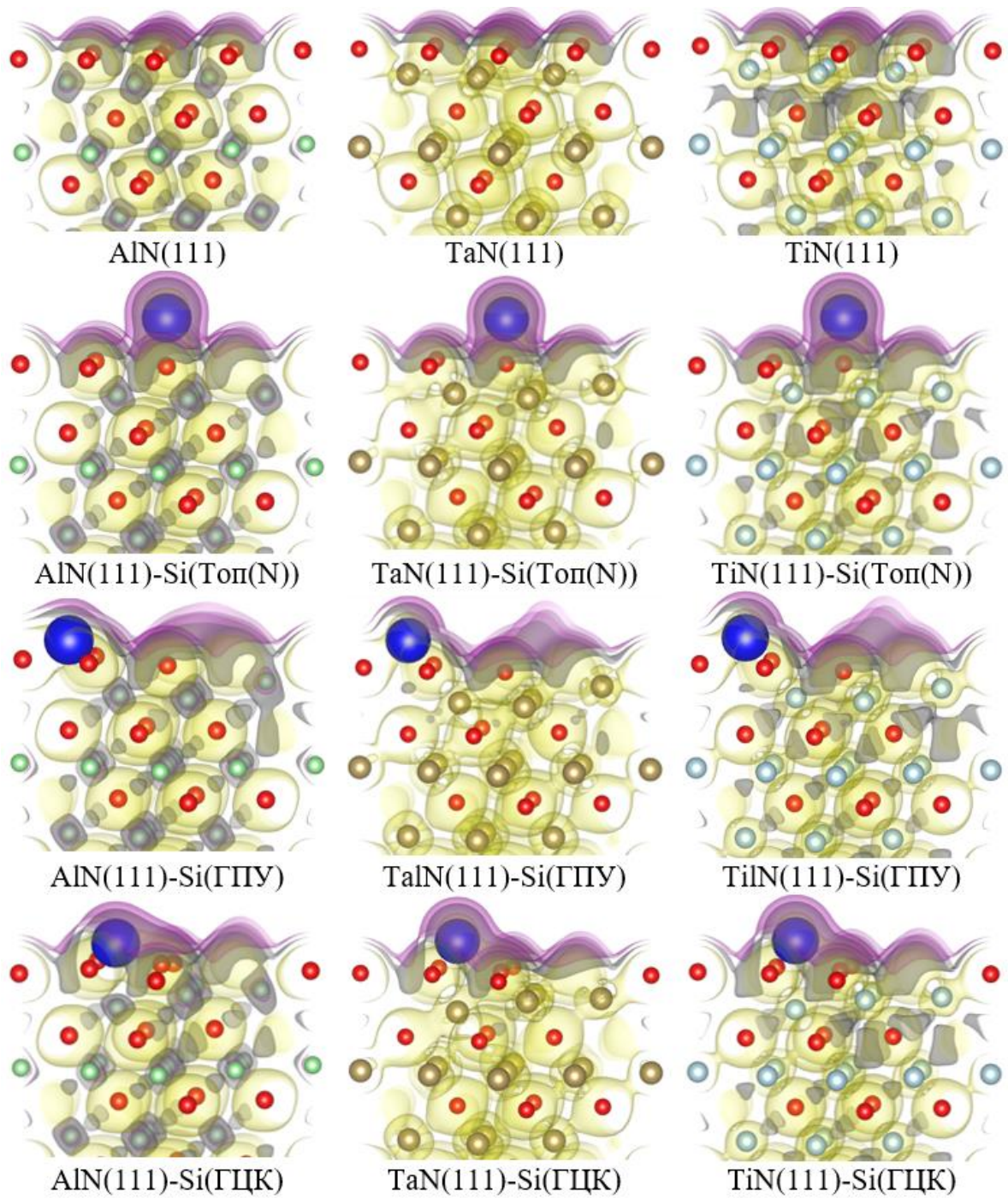


Рисунок Б4 - Адсорбция атома кремния на азотном окончании поверхности (111). Обозначения и цветовая схема для атомов и изоповерхностей такие же, как и на рисунке Б1