

Положения атомов и пути диффузии H и He в решетке α -Ti

© А.Ю. Куксин^{1,2,3}, А.С. Рохманенков², В.В. Стегайлов^{1,2,3}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,
Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: alexey.kuksin@gmail.com, rohmanenkov@gmail.com, stegailov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 мая 2012 г.)

На основе метода функционала электронной плотности рассчитаны энергии растворения H и He в различных положениях внедрения и замещения в ГПУ-решетке α -Ti. Наименьшая энергия растворения He соответствует базальному октаэдрическому положению, а H — октаэдрическому (следующее по энергии — тетраэдрическое). Рассчитанные частоты колебаний H в различных положениях использованы для идентификации линий в спектре колебаний, получаемых методом неупругого рассеяния нейтронов. Учитывая эти спектры, можно заключить, что в ГПУ Ti уже при 600 K водород занимает как окта-, так и тетраэдрические положения. Имеющиеся экспериментальные данные не противоречат тому, что октаэдрическое положение является более выгодным в α -Ti. Проведена оценка энергетических барьеров для различных путей диффузии H и He.

Работа поддержана грантом РФФИ 12-02-13504-офи_м_РА.

1. Введение

Изучение поведения водорода и гелия в металлах и гидридах [1,2] представляется важным для их практического использования в качестве конструкционных материалов, подверженных потокам ионов, для хранения изотопов водорода, в нейтронных источниках. В силу хорошей растворимости изотопов водорода, высоких температур разложения и теплопроводности гидридов титана эти материалы используются для изготовления нейтронообразующих мишеней [3]. Нейтроны образуются при бомбардировке мишени дейтронами D в результате D–D и D–T реакций. Радиогенный гелий, образующийся в материале в результате радиоактивного распада трития T, с течением времени способен приводить к образованию газовых пузырьков и деградации материала мишени. Присутствие водорода и гелия может существенно сказываться на прочностных свойствах материала [4,5]. К таким эффектам относятся водородное охрупчивание металлов и образование вздутий при накоплении гелия или других инертных газов в виде пузырьков. Представленная работа посвящена изучению мест, занимаемых атомами водорода и гелия в титане, и механизмов их диффузии на основе методов атомистического моделирования.

Атомы сравнительно малого размера (такие как водород, гелий, кислород и др.) находятся в металлах в междоузлиях между атомами матрицы, а в процессе диффузии переходят из одного междоузельного положения в другое. В зависимости от типа решетки металла можно выделить несколько междоузельных положений, различающихся расположением окружающих атомов матрицы. Так, для гексагональной плотно упакованной (ГПУ), гранецентрированной кубической (ГЦК)

и объемно центрированной кубической (ОЦК) решеток есть октаэдрические и тетраэдрические положения.

Экспериментально местоположения водорода в металле могут быть установлены с помощью методов ядерного магнитного резонанса [6] и неупругого рассеяния нейтронов [2]. При прохождении потока моноэнергетических нейтронов через кристалл нейтроны передают часть своей энергии в колебания решетки. Таким образом, измерение энергетического спектра нейтронов после рассеяния дает информацию об энергиях колебаний, возбуждаемых в решетке. Измерения для известных структур показывают, что колебательный спектр водорода в решетке состоит из одного или нескольких пиков, характерных для различных междоузельных положений. Для некоторых структур, содержащих водород в однопиковых положениях, были установлены эмпирические формулы, связывающие энергии пиков с расстоянием водород–металл.

Результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в различных фазах титана, насыщенных водородом или дейтерием, представлены в работах [7–10]. При высоком содержании водорода в δ -фазе (состава TiH₂ с ГЦК-подрешеткой Ti) наблюдается серия приблизительно равноотстоящих пиков, соответствующая основной частоте колебаний водорода и ее гармоникам [7]. Это вполне согласуется с тетраэдрическими положениями водорода в ГЦК-решетке гидрида TiH₂. Данные для ГПУ-титана (α -фаза), насыщенного водородом или дейтерием, интерпретировались по-разному [2,8,9,11]. Сложность здесь связана с ограниченной растворимостью изотопов водорода в α -фазе, что может приводить к образованию гидридной фазы и наложению соответствующих пиков в спектре рассеяния. Кроме того,

симметрия ближайшего окружения атома водорода в ГПУ-решетке приводит к наличию нескольких частот колебаний. Поэтому для идентификации пиков в спектре рассеяния требуется дополнительная информация.

Энергии внедрения атомов в решетку матрицы, частоты их колебаний и барьеры миграции успешно могут быть найдены теоретически, например, в рамках теории функционала электронной плотности DFT [12,13]. Так, для ГПУ-титана изучались атомы водорода [11,14], гелия [15], кислорода и азота [16]. Но следует отметить, что не все из возможных положений атома внедрения в ГЦК-решетке были рассмотрены [15]. В работах [11,14], посвященных поведению водорода в титане, найдено, что при 0 К и небольшом содержании водорода наиболее предпочтительны тетраэдрические положения. В то же время в [11] отмечено противоречие с предложенной там интерпретацией данных по рассеянию нейтронов (при низких температурах водород расположен в основном в тетраэдрических пустотах). Таким образом, вопрос о положениях водорода и гелия в ГПУ Ti нельзя считать окончательно решенным и поэтому он рассмотрен в данной работе на основе сопоставления данных DFT и экспериментов [2,8,9,11]. Также будут представлены оценки соответствующих энергетических барьеров миграции.

2. Метод расчета

В данной работе расчеты в рамках метода функционала электронной плотности проведены с помощью программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [12,13] версии 5.2. Использован базис плоских волн с граничной энергией 600 eV, псевдопотенциалы типа Projected Augmented Wave (PAW), распространяемые вместе с пакетом VASP, обменно-корреляционный функционал в обобщенном градиентном приближении GGA в уточненной модели Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Расчеты, проведенные для определения энергий атомов внедрения H и He в Ti, включают 96 атомов Ti в расчетной ячейке ($4 \times 2 \times 3$ элементарных ГПУ-ячеек, содержащих по 4 атома). При этом используется Г-центрированная сетка в k -пространстве размером $4 \times 4 \times 4$ k -точек. Расчет энергий внедрения проводился

Таблица 1. Постоянные решетки и энергии когезии для различных структур Ti

Тип решетки		$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	c_0/a_0	$E^{\text{coh}}, \text{eV}$
ГПУ (α -Ti)	Эксперимент	2.945	4.544	1.587	-4.85
	Теория	2.940	4.654	1.583	-4.98
ОЦК (β -Ti)	Эксперимент	3.264	—	—	—
	Теория	3.253	—	—	-4.87
ГЦК	Эксперимент [17]	4.10	—	—	—
	Теория	4.108	—	—	-4.93

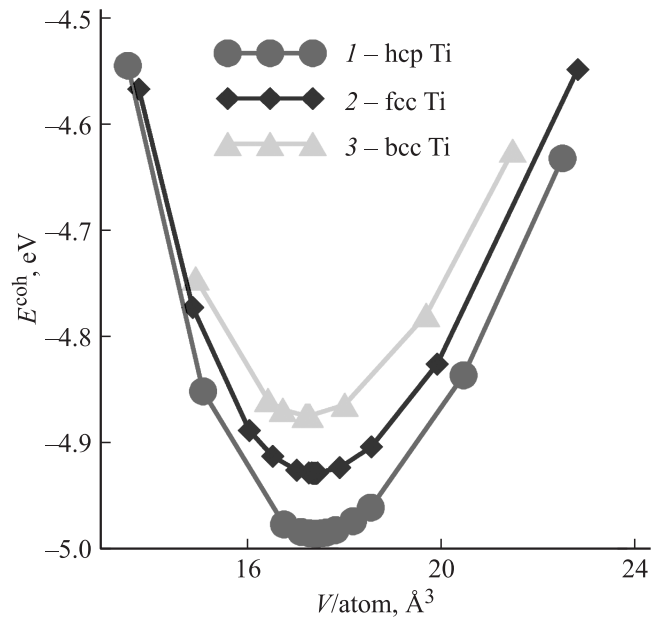


Рис. 1. Зависимость энергии от объема, приходящегося на один атом, для различных кристаллических решеток Ti: 1 — ГПУ, 2 — ГЦК, 3 — ОЦК.

с релаксацией положений всех ионов для достижения наименьшей энергии, для этого использовался алгоритм сопряженных градиентов. Размеры же расчетной ячейки оставались при этом фиксированными.

В качестве теста псевдопотенциала были рассчитаны значения равновесных постоянных решетки и энергии когезии для нескольких фаз титана (табл. 1). Для определения энергий когезии различных фаз Ti расчетная система содержала только лишь атомы элементарных ячеек для каждой из структур, а количество k -точек было увеличено до $22 \times 22 \times 22$. Для ГПУ Ti параметры решетки в минимуме энергии составили $a_0 = 2.940 \text{ Å}$, $c_0 = 4.749 \text{ Å}$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными $a_0 = 2.951 \text{ Å}$, $c_0 = 4.679 \text{ Å}$ [1,2]. Зависимости энергий от объема, приходящегося на один атом, для различных структур, приведены на рис. 1. Минимальная (из рассмотренных) энергия достигается для ГПУ-фазы, а энергия образования ГЦК-фазы (такую решетку образует Ti в составе дигирида TiH_2) несколько ниже, чем у ОЦК (высокотемпературная фаза β -Ti). Согласие по энергии когезии с имеющимися экспериментальными данными несколько хуже, но соответствующие относительные величины близки к расчетам с другим обменно-корреляционным функционалом [11].

3. Энергии атома He в различных положениях в α -Ti

Примесные атомы могут занимать определенные позиции в решетке ГПУ Ti. Это тетраэдрические (T),

базальные тетраэдрические (*Bt*), октаэдрические (*O*), базальные октаэдрические (*Bo*), базальные центральные (*Bc*) позиции и атом замещения (*S*) (см. рис. 2). Для атома замещения все позиции в ГПУ решетке эквивалентны.

Для изучения поведения He в Ti рассматривалась ГПУ-решетка титана, содержащая 96 атомов. В расчетную ячейку помещался атом He. Внедренный атом He создавал значительные упругие деформации в системе, поэтому для уменьшения влияния этих напряжений на энергию всей системы и достижения заданной точности требовались достаточно большие размеры вычислительной ячейки. Кроме того, для He был так же использован псевдопотенциал типа PAW, базис плоских волн с

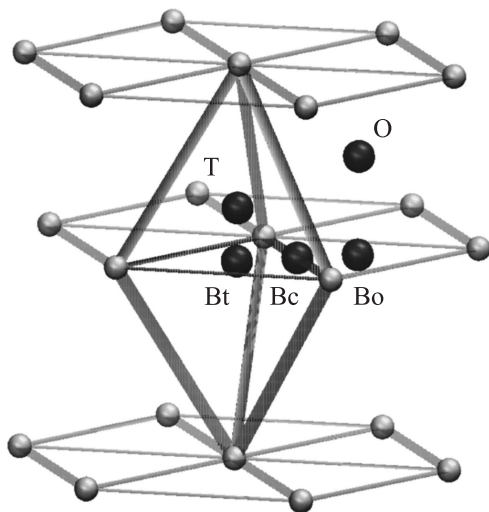


Рис. 2. Возможные положения атомов внедрения в ГПУ Ti: *T* — тетраэдрическое, *Bt* — базальное тетраэдрическое, *O* — октаэдрическое, *Bo* — базальное октаэдрическое, *Bc* — базальное центральное.

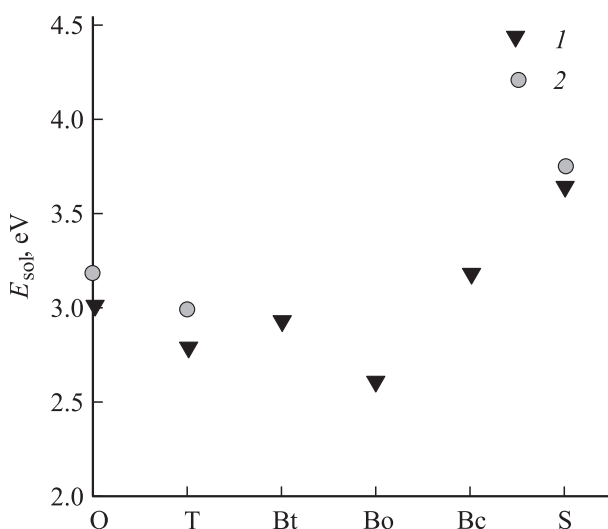


Рис. 3. Энергии растворения для различных положений атома He в ГПУ Ti (*1* — данная работа, *2* — [15]).

Таблица 2. Энергии растворения атома He в ГПУ Ti по данным настоящей работы и [15]

Положение атома He	$E_{\text{He}}^{\text{Sol}}$, eV	$E_{\text{He}}^{\text{Sol}}$, eV [15]
<i>Bo</i>	2.59	—
<i>T</i>	2.76	2.99
<i>Bt</i>	2.91	—
<i>O</i>	2.98	3.18
<i>Bc</i>	3.16	—
<i>S</i>	3.62	3.65

граничной энергией 600 eV и обменно-корреляционный функционал GGA. Все результаты были рассчитаны с релаксацией ионов Ti и He. Была использована Γ -центрированная решетка в \mathbf{k} — пространстве размером $4 \times 4 \times 4$ \mathbf{k} -точек.

Энергия растворения $E_{\text{He}}^{\text{Sol}}$ для внедренных атомов He была рассчитана следующим образом:

$$E_{\text{He}}^{\text{Sol}} = E_{\text{Ti}(N)+\text{He}} - E_{\text{Ti}(N)}, \quad (1)$$

где $E_{\text{Ti}(N)+\text{He}}$ — энергия системы с внедренным атомом, $E_{\text{Ti}(N)}$ — энергия решетки без дефекта (N атомов Ti в расчетной ячейке). Здесь подразумевается, что энергия свободных атомов He равна нулю, т.к. атомарное состояние является для него основным. В случае, когда атом гелия замещает один из атомов Ti, энергия растворения $E_{\text{He},S}^{\text{Sol}}$ определяется несколько иначе, поскольку в решетке с атомом замещения присутствует уже не 96 атомов Ti, а 95

$$E_{\text{He},S}^{\text{Sol}} = E_{\text{Ti}(N-1)+\text{He}} - \frac{N-1}{N} E_{\text{Ti}(N)}, \quad (2)$$

где $E_{\text{Ti}(N-1)+\text{He}}$ — энергия системы с дефектом, $E_{\text{Ti}(N)}$ — энергия решетки без дефекта. На рис. 3 и в табл. 2 представлены энергии всех дефектов атома He в ГПУ Ti, рассчитанные нами и взятые из статьи [15].

Электронные оболочки в инертных газах заполнены, в результате образование связей He с Ti невыгодно. При попадании в кристалл атом инертного газа будет стремиться уменьшить степень перекрытия своих электронных оболочек с орбиталями атомов матрицы, увеличивая тем самым приходящийся на него объем и создавая внутренние напряжения в решетке. Энергия растворения He положительна, т.е. для его внедрения в решетку нужно совершить работу.

Из рис. 3 и табл. 2 видно, что энергии растворения всех дефектов He в титане положительны, наиболее энергетически выгодны базальные октаэдрические позиции *Bo*. Разница в энергиях различных дефектов невелика. Необходимо отметить, что относительная энергия дефектов, взятых из статьи [15] и рассчитанных нами, практически совпадают. Но в работе [15] утверждается, что минимальная энергия соответствует тетраэдрическому положению, хотя базальные положения атома He не были рассмотрены.

На основе представленных расчетов изучены возможные механизмы диффузии He в Ti. Барьеры миграции были оценены с помощью расчетов для промежуточных положений: из тетраэдрического в базальное тетраэдрическое ($T \rightarrow Bt$); из базального тетраэдрического, через базальное центральное, в базальное октаэдрическое ($Bt \rightarrow Bc \rightarrow Bo$); из базального октаэдрического в октаэдрическое ($Bo \rightarrow O$); и из базального октаэдрического, через базальное центральное, в базальное тетраэдрическое ($Bo \rightarrow Bc \rightarrow Bt$). Энергии всех этих переходов представлены в табл. 3. Энергии переходов атома He в α -Ti малы, а следовательно при уже небольших температурах ($\sim 20^\circ\text{C}$) можно ожидать, что атомы гелия заполняют всевозможные положения в ГПУ Ti.

4. Энергии атома H в различных положениях в α -Ti

Взаимодействие Ti–H существенно отличается от случая Ti–He. Поскольку у водорода электронная оболочка не заполнена до конца, то взаимодействие с атомами Ti выгодно, и H приобретает при этом частичный отрицательный заряд. Поэтому в некоторых положениях энергия растворения H в Ti отрицательна.

Для изучения поведения H в Ti также использовалась ГПУ-решетка титана из 96 атомов. Параметры расчета аналогичны расчетам Ti–He. Энергия растворения (внедрения атома H) $E_{\text{H}}^{\text{Sol}}$ учитывает энергию связи молекулы H_2 :

$$E_{\text{H}}^{\text{Sol}} = E_{\text{Ti}(N)+\text{H}} - E_{\text{Ti}(N)} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2}, \quad (3)$$

где $E_{\text{Ti}(N)+\text{H}}$ — энергия системы с внедренным атомом, $E_{\text{Ti}(N)}$ — энергия решетки без дефекта, E_{H_2} — энергия связи молекулы водорода.

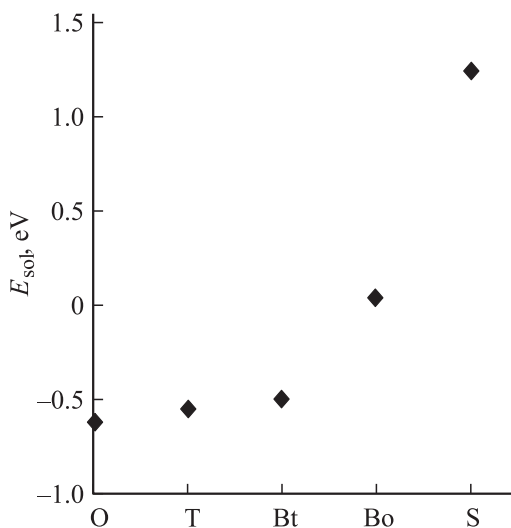


Рис. 4. Энергии растворения для различных положений атома H в ГПУ Ti.

Таблица 3. Энергетические барьеры для различных путей миграции He в Ti

Переходы	$E_{\text{migr}}, \text{eV}$
$T \rightarrow Bt$	0.15
$Bt \rightarrow Bc \rightarrow Bo$	0.25
$Bo \rightarrow O$	0.39
$Bo \rightarrow Bc \rightarrow Bt$	0.57

Таблица 4. Энергии растворения для различных положений атома H в ГПУ Ti

Положение атома H	$E_{\text{Sol}}, \text{eV}$
O	-0.62
T	-0.56
Bt	-0.50
Bo	-0.04
S	1.26

Таблица 5. Энергетические барьеры для различных путей миграции H в Ti

Переходы	$E_{\text{migr}}, \text{eV}$
$T \rightarrow Bt \rightarrow T$	0.06
$T \rightarrow I \rightarrow O$	0.42
$O \rightarrow I \rightarrow T$	0.48
$O \rightarrow Bo \rightarrow O$	0.66

В случае, когда атом водорода замещает один из атомов Ti, энергия растворения $E_{\text{H},S}^{\text{Sol}}$ рассчитывается аналогично случаю с атомом замещения He, с учетом энергии связи молекулы H_2

$$E_{\text{H},S}^{\text{Sol}} = E_{\text{Ti}(N-1)+\text{H}} - \frac{N-1}{N} E_{\text{Ti}(N)} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2}, \quad (4)$$

где $E_{\text{Ti}(N-1)+\text{H}}$ — энергия системы с дефектом, $E_{\text{Ti}(N)}$ — энергия решетки без дефекта, E_{H_2} — энергия связи молекулы водорода.

Результаты расчетов для H представлены на рис. 4 и в табл. 4. Самым энергетически выгодным положением является октаэдрическое O-положение атома H, далее по энергии идет тетраэдрическое T-положение с небольшим отличием в 0.06 eV, затем базальное тетраэдрическое Bt и базальное октаэдрическое Bo-положения. По данным экспериментов энергия растворения водорода в α -фазе равна -0.55 eV [2]. Это удовлетворительно согласуется с энергией, полученной в данной работе для O-положения: -0.62 eV или, с учетом энергии нулевых колебаний водорода (приведена ниже), -0.46 eV.

На основе этих результатов рассмотрены возможные механизмы диффузии H в α -Ti. Можно оценить барьеры миграции, используя расчеты для седловых точек в

промежуточных положениях с высокой степенью симметрии: из тетраэдрического, через базальное тетраэдрическое, в новое тетраэдрическое ($T \rightarrow Bt \rightarrow T$); из тетраэдрического в октаэдрическое ($T \rightarrow I \rightarrow O$) и наоборот ($O \rightarrow I \rightarrow T$) через некоторое промежуточное I ; и из октаэдрического, через базальное октаэдрическое, в новое октаэдрическое ($O \rightarrow Bo \rightarrow O$). Энергетические барьеры для этих путей миграции представлены в табл. 5.

5. Интерпретация данных о положении Н в Ti из экспериментов по рассеянию нейтронов

Атомы водорода, занимающие определенные позиции в решетке Ti, фактически находятся в трехмерных потенциальных ямах. Энергия их колебаний квантуется. При рассеянии нейтронов передаваемая ими энергия будет соответствовать переходам между такими колебательными уровнями, а в энергетическом спектре рассеянных нейтронов (исходно моноэнергетических) будут наблюдаться характерные пики. Таким образом, из экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов в Ti–H могут быть найдены энергии колебательных уровней водорода в Ti. Колебательные энергии различны для разных местоположений атомов Н в решетке. Атомы титана намного тяжелее водорода и энергии колебаний Ti существенно отличаются по сравнению с Н.

С помощью DFT были рассчитаны энергии колебаний атомов Н в δ -фазе и в α -Ti в различных положениях (O , T). Собственные частоты колебаний определялись на основе построения матрицы Гессе (матрица вторых производных энергии системы по координатам смещения атомов) по приращениям сил, действующих на атом, при смещениях атома водорода вдоль трех направлений декартовой системы координат. Колебаниям водорода в решетке δ -Ti, где он занимает тетраэдрические положения, соответствует одна трехкратно вырожденная частота (эквивалентная энергия 153 meV). Симметрия расположения ближайших соседей водорода как в O , так и в T -положениях в ГПУ-решетке ниже, поэтому вырождение частично снимается. Для T -положения энергии колебаний равны 172 meV и 127 meV, причем колебания с энергией 172 meV вырождены двукратно. Для O -положения энергии колебаний равны 119 meV (частота не вырождена) и 105 meV (двукратное вырождение). В целом это согласуется с тем, что в ГПУ-структуре на октаэдрическое положение приходится больший объем, чем на тетраэдрическое: следовательно, взаимодействие водорода в O -позиции с окружающими атомами слабее, а частота колебаний меньше.

Полученные таким образом энергии колебаний представлены на рис. 5 в виде вертикальных линий (сплошных в случае двукратного вырождения и штриховых

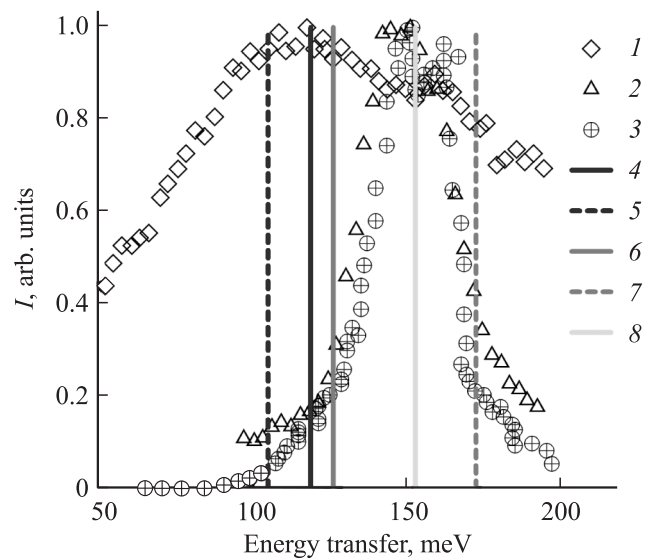


Рис. 5. Сопоставление энергий колебаний водорода в титане по данным наших расчетов и экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов: 1 — спектры рассеяния из [8] для α -Ti с H; 2 — спектры рассеяния из [8] для смеси α -Ti, δ -Ti с H; 3 — данные из работы [7] для δ -Ti; 4, 5 — расчет для O -положения в α -Ti; 6, 7 — расчет для T -положения в α -Ti; 8 — расчет для T -положения в δ -Ti.

для невырожденных частот) вместе с данными экспериментов по рассеянию нейтронов. Экспериментальные данные взяты из работ [8] для титана с небольшим содержанием водорода TiH_{0.07} (температуры 326 и 25°C) и из [7] для TiH₂ (δ -Ti при 23°C). В нормированном виде (по величине максимумов числа отсчетов) они приводятся на рис. 5. Прежде всего следует отметить, что положение и форма пиков для TiH_{0.07} при низкой температуре и TiH₂ практически совпадают, что объясняется образованием богатой водородом гидридной δ -фазы при насыщении α -Ti до TiH_{0.07}. Это подтверждается расположением соответствующей точки на фазовой диаграмме Ti–H [8]. DFT расчет для TiH₂ дает частоту колебаний, близкую к положению центра обсуждаемого пика из экспериментов.

При более высокой температуре из [8] спектр рассеяния для TiH_{0.07} имеет более сложный вид, который, судя по положению на фазовой диаграмме [17], относится к α -фазе. Из сопоставления с частотами из DFT-расчетов видно, что в первый, наиболее интенсивный, пик в α -Ti дают вклады колебания как в октаэдрическом положении, так и в тетраэдрическом. Менее выраженный пик при больших энергиях, по-видимому, соответствует двукратно вырожденной моде колебаний водорода в тетраэдрическом положении. Следует отметить, что рассмотренная точка на фазовой диаграмме (TiH_{0.07} при 326°C) очень близка к двухфазной области $\alpha + \beta$, что может привести к выделению значительной части водорода в β -фазе с высоким содержанием Н. По-видимому, именно такая ситуация имеет место в экспе-

риментах [8] для дейтерида TiD_{0.09} при 328°C. Поэтому соответствующий пик не похож на наблюдавшийся для α -Ti с H (точки 1 на рис. 5), а его положение близко к данным для тетраэдрической позиции в TiD₂ при низкой температуре (аналогично точкам 2 и 3 на рис. 5).

Таким образом, в спектре колебаний для H в α -Ti [8] пик, относящийся к октаэдрическому положению, выражен наиболее сильно, а остальные доступные данные относятся к другим фазам титана с большим содержанием изотопов водорода, где наиболее предпочтительными являются тетраэдрические места. Тем самым, расхождение с DFT-расчетами энергий внедрения H в различных положениях нет.

6. Выводы

Получены энергии растворения H и He в различных положениях внедрения и замещения в решетке α -Ti. Наименьшая энергия атома водорода в ГПУ-решетке Ti достигается в октаэдрическом положении, при этом отличие от энергии в тетраэдрическом положении мало. Рассчитанные частоты колебаний водорода в различных положениях были использованы для идентификации линий в спектре колебаний, полученном методом неупругого рассеяния нейтронов [7,8]. Учитывая эти спектры, можно заключить, что в ГПУ Ti уже при 600 K водород занимает как окта- так и тетраэдрические положения. Имеющиеся экспериментальные данные не противоречат тому, что октаэдрическое положение является более выгодным в α -Ti. Проведена оценка энергии активации миграции H и He из квантово-механических DFT расчетов. Также установлено, что наименьшая энергия растворения He в α -Ti соответствует базальному октаэдрическому положению.

Авторы выражают благодарность С.Е. Куратову и А.В. Андрияшу за плодотворное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] В. Мюллер, Д. Блэкклддж, Дж. Либовиц. Гидриды металлов. Атомиздат, М. (1973). 432 с.
- [2] Y. Fukai. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties. Springer, N.Y. (2009). 507 p.
- [3] В.М. Гулько, А.А. Ключников, Н.Ф. Коломиец, Л.В. Михайлов, А.Е. Шиканов. Ионно-вакуумные приборы для генерации нейтронов в электронной технике. Техника, Киев (1988). 136 с.
- [4] А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов. Водородная технология титановых сплавов. МИСиС, М. (2002). 392 с.
- [5] М.А. Murzinova, G.A. Salishchev. Adv. Eng. Mater. **12**, 765 (2010).
- [6] В.С. Касперович, Б.Б. Харьков, И.А. Рыков, С.А. Лавров, Ю.С. Шеляпина, М.Г. Чернышев, В.И. Чижик, Н.Е. Скрябина, D. Fruchart, S. Miraglia. ФТТ **53**, 220 (2011).
- [7] S. Ikeda, N. Watanabe, K. Kai. Physica B **120**, 131 (1983).

- [8] R. Hempelmann, D. Richter, B. Stritzker. J. Phys. F **12**, 79 (1982).
- [9] R. Khoda-Bakhsht, D.K. Ross. J. Phys. F **12**, 12 (1982).
- [10] Peter J. Branton, Gary Burnell, Peter G. Hall, John Tomkinson. J. Mater. Chem. **4**, 1309 (1994).
- [11] D. Connetable, J. Huez, E. Andrieu, C. Mijoule. J. Phys. Cond. Matter **23**, 405 401 (2011).
- [12] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
- [13] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [14] Qingchuan Xu, Anton Van der Ven. Phys. Rev. B **82**, 064 207 (2010).
- [15] D. Yun-Ya, Y. Li, P. Shu-Ming, L. Xing-Gui, G. Fei, Z. Xiao-Tao. Chin. Phys. Lett. **27**, 123 102 (2010).
- [16] A.V. Ruban, V.I. Baykov, B. Johansson, V.V. Dmitriev, M.S. Blanter. Phys. Rev. B **82**, 134 110 (2010).
- [17] Per Vullum, Mark Pitt, John Walmsley, Bjorn Hauback, Randi Holmestad. Appl. Phys. A **94**, 787 (2009).
- [18] Б.А. Колачев, В.В. Садков, В.Д. Талалаев, А.В. Фишгойт. Вакуумный отжиг титановых конструкций. Машиностроение, М. (1991). 224 с.