

Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности нитрида титана: расчеты методом функционала плотности

М. Е. Поварницын и П. Р. Левашов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: pasha@iht.ru

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2024 г.

Аннотация. В работе вычисляются температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности монокристалла нитрида титана с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl. Расчеты проводятся с помощью метода функционала плотности и квазигармонического приближения в диапазоне температур от 0 до 3500 К. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными для фононного спектра, коэффициента теплового расширения и изобарной теплоемкости. Для расчетов коэффициента теплопроводности используется решение кинетического уравнения в приближении времени релаксации для фононов и электронов. И фононы, и электрон-фононное взаимодействие дают существенный вклад в теплопроводность TiN, при высоких температурах вклад электронов становится определяющим. <https://doi.org/10.33849/2024301>

1. ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния и транспортные свойства кристаллов имеют большое значение для решения ряда практических задач атомной энергетики, авиации, космонавтики, оборонной промышленности, металлургии и других областей науки и техники. Нитрид титана представляет собой тугоплавкое соединение с высокой микротвердостью, что определяет применение этого материала в металлургии [1], а также для создания износостойких и коррозионностойких покрытий в металлообработке [2], машиностроении [3], медицине [4] и т.п. Механические, термодинамические и транспортные свойства кристаллов можно вычислить в рамках широко используемого в настоящее время метода функционала плотности (МФП) совместно с квазигармоническим приближением (КГП) для ионов. Последнее позволяет учесть температурную зависимость упругих констант (УК), которые, в частности, определяют поведение изобарной теплоемкости и изотермического модуля сжатия. Подобные расчеты позволяют с высокой точностью получить значения ряда теплофизических свойств в условиях, которые сложно или невозможно реализовать в лаборатории. Для расчета теплофизических свойств кристаллов в данной работе используется код thermo_rw [5], работающий совместно с пакетом первопринципных расчетов Quantum ESPRESSO [6]. Этот код уже применялся для расчета УК бериллия при $T = 0$ К [7], термодинамических свойств металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой: рений, технеций [8], рутений и осмий [9], а недавно был использован для учета ангармонического вклада [10]. Используя КГП, можно производить расчеты за один подход, используя исходную геометрию или набор исходных геометрий, и затем интерполировать результаты в зависимости от температуры как функцию геометрии. Реализация thermo_rw для расчета температурно-зависимых упругих констант (ТЗУК) была апробирована на трех элементарных твердых телах: кремний со структурой алмаза и гранецентрированные кубические металлы — алюминий и серебро. Производные свободной энергии Гельмгольца по деформации дают изотермические УК, а производные по температуре определяют теплоемкость кристалла при по-

стоянном объеме. Для вычисления изобарной теплоемкости дополнительно требуются коэффициент теплового расширения и изотермический модуль сжатия. Наконец, для расчета коэффициента теплопроводности используется решение кинетического уравнения в приближении времени релаксации для фононов и электронов. Все рассчитанные величины сравниваются с доступными экспериментальными данными.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА TiN И ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

В качестве исследуемой твердой фазы нитрида титана была выбрана кубическая гранецентрированная решетка типа NaCl, обладающая высокой температурой плавления ($T = 3220$ К). В кристаллохимической структуре этой фазы шесть катионов Ti окружают анион N; кубическая пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$. Все длины связей Ti–N составляют 2.14 Å. Результаты рентгенографических исследований кристаллической решетки нитрида титана приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики TiN

	Моделирование	Эксперимент [11]
Постоянная решетки (Å)	4.21	4.24
Плотность (г/см ³)	5.53	5.42

На рисунке 1 приведена форма ячейки TiN в обратном пространстве. Красными отрезками, соединяющими точки высокой симметрии, показаны основные направления, вдоль которых исследуется фононный спектр кристалла TiN.

Все расчеты проводились с использованием теории возмущений функционала плотности в базисе плоских волн с помощью пакета Quantum ESPRESSO [5, 6]. Обменно-корреляционный функционал вычислялся в приближении локальной плотности (LDA в англоязычной литературе) [12]. Были использованы следующие псевдопотенциалы Ti.pz-sp-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF и N.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF из библиотеки Quantum ESPRESSO. Параметры расчета (критерии сходимости по энергии и силам) были выбраны так, чтобы все

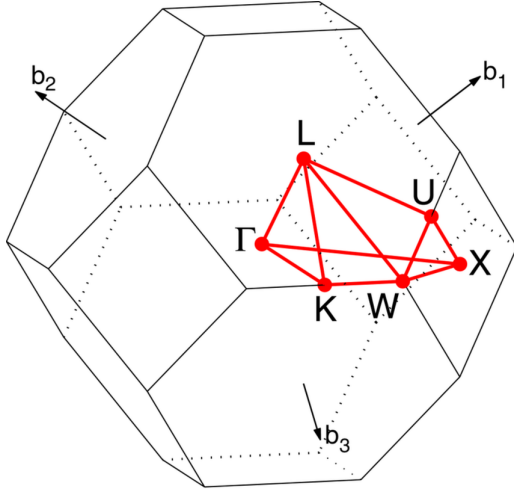


Рисунок 1. Кристаллическая ячейка TiN в обратном пространстве. Буквами обозначены точки высокой симметрии.

исследуемые свойства, в частности, фононные спектры, сходились с относительной погрешностью менее 1%. Для расчета дисперсионных кривых использовалась сетка $8 \times 8 \times 8$. Ограничение кинетической энергии было установлено на уровне 70 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сеток Монкхорста–Пака [13] $8 \times 8 \times 8$, а в качестве схемы размытия применялась схема Метфесселя–Пакстона [14] с шириной 0.02 Ry.

3. КВАЗИГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Свойства твердого тела могут быть описаны в терминах термодинамики упругого состояния [15, 16], где твердое тело характеризуется равновесной конфигурацией, которая зависит от температуры T и внешних напряжений σ , задающих силы, действующие на поверхность тела. Состояние твердого тела характеризуется исходной конфигурацией, например, положением равновесия при $T = 0$ и $\sigma = 0$, и деформацией ε относительно исходного состояния. В рамках квазигармонического приближения твердое тело обладает внутренней энергией

$$U = U_0 + U_{el} + U_{ph}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия основного состояния электронов в поле ядер, находящихся в фиксированных положениях при данных температуре и растяжении, U_{el} — дополнительная электронная энергия при заданной температуре электронов и U_{ph} — внутренняя энергия фононов, описывающая колебательную энергию атомов. Зная фононный спектр $\omega(\mathbf{q}, \nu)$ в твердом теле ($\mathbf{q}$ — вектор обратной решетки, ν — индекс моды колебаний), U_{ph} можно записать следующим образом:

$$U_{ph} = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{2} + \sum_{\mathbf{q}, \nu} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана и $\hbar$ — приведенная постоянная Планка. Энергия основного состояния U_0 вычисляется с помощью метода функционала плотности,

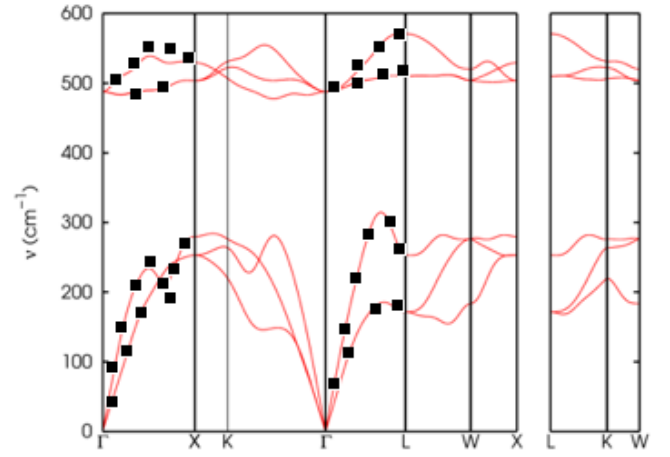


Рисунок 2. Колебательные спектры TiN при нормальных условиях. Красные кривые — результаты расчетов МФП в квазигармоническом приближении, черные маркеры — данные эксперимента [17]. Точки и направления симметрии соответствуют указанным на рисунке 1.

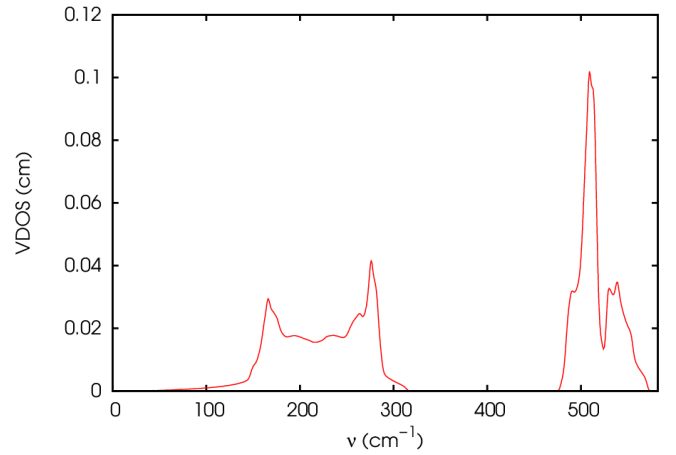


Рисунок 3. Фононная плотность состояний TiN при нормальных условиях.

энергия фононных колебаний U_{ph} вычисляется в рамках теории возмущений функционала плотности. Для расчета уравнения состояния вещества необходимо знать свободную энергию Гельмгольца:

$$F = U_0 + F_{ph}, \quad (3)$$

где свободная энергия колебаний F_{ph} вычисляется следующим образом:

$$F_{ph} = k_B T \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{2 k_B T} \right) \right], \quad (4)$$

и температура электронов считается равной 0 в силу малости эффекта конечной электронной температуры.

С помощью метода функционала плотности и квазигармонического приближения были рассчитаны фононная зонная структура TiN вдоль основных направлений, соединяющих точки высокой симметрии (рисунок 2), и соответствующая ей фононная плотность состояний (рисунок 3).

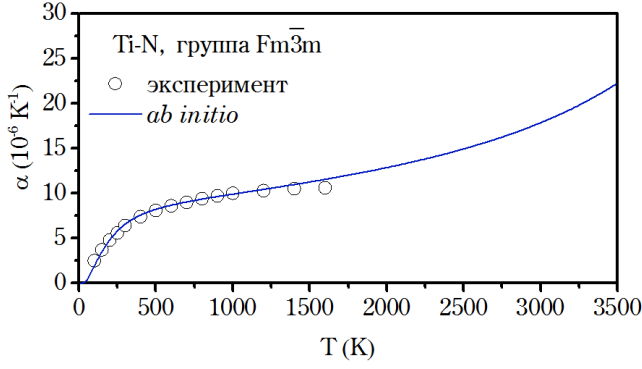


Рисунок 4. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. Синяя линия — результаты моделирования, значки — экспериментальные данные [18–23].

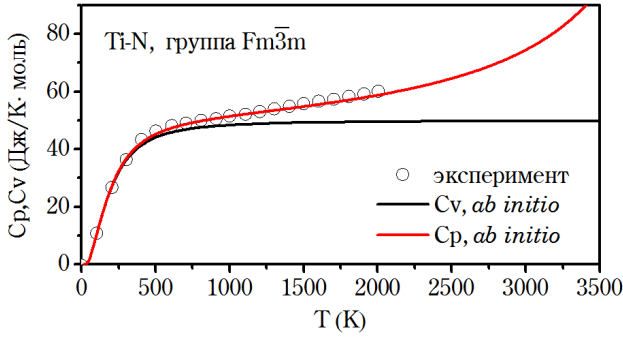


Рисунок 5. Расчетная изохорическая и изобарическая теплоемкости для TiN в диапазоне температур от 0 до 3500 К. Значки — экспериментальные данные [24].

Теплоемкость при постоянном объеме вычисляется путем дифференцирования свободной энергии по температуре:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = k_B \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}, \nu} / k_B T) - 1]^2}. \quad (5)$$

Первые производные свободной энергии Гельмгольца (3) по деформации определяют напряжение, действующее на твердое тело. Это позволяет получить уравнение состояния, которое связывает деформацию, напряжение и температуру. Исследуя деформацию, при которой напряжение равно нулю, определяются равновесная геометрия и объем твердого тела при заданной температуре, что соответствует минимуму F . Отсюда можно получить коэффициент теплового расширения твердого тела, который для случая кубической решетки с зависящей от температуры постоянной решетки $a(T)$ вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}. \quad (6)$$

Вторые производные свободной энергии Гельмгольца по деформации, вычисленные в равновесной геометрии, дают изотермические упругие постоянные при дан-

ной температуре и нулевом давлении:

$$C_{ijkl}^T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}, \quad (7)$$

где i, j, k, l — индексы декартовых координат. Для кубической решетки независимыми являются только три константы: C_{11}^T , C_{12}^T и C_{44}^T . Таким образом, для кубической решетки изотермический модуль сжатия B_T рассчитывается следующим образом:

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} (C_{11}^T + 2C_{12}^T). \quad (8)$$

Зная α , B_T и C_V , можно вычислить теплоемкость при постоянном давлении C_P :

$$C_P = C_V + TV\beta^2 B_T, \quad (9)$$

где $\beta = 3\alpha$ — коэффициент объемного расширения.

На рисунке 4 показано сравнение результатов моделирования коэффициента теплового расширения с данными экспериментов, демонстрирующее хорошее согласие, включая область низких температур, где важны квантовые эффекты.

На рисунке 5 показаны зависимости теплоемкостей TiN при постоянном объеме и давлении от температуры в диапазоне от 0 до 3500 К. Сравнение с экспериментальными данными [24] демонстрирует хорошее согласие для изобарной теплоемкости до температуры около 2000 К.

4. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Фононная или решеточная теплопроводность является следствием обмена энергией между фононами. В данной модели время жизни фонона вычисляется из мнимой части собственной энергии фонона. Потенциал кристалла раскладывается в ряд относительно смещений атомов. Коэффициенты третьего порядка, учитывающие ангармонизм колебаний, используются для вычисления мнимой части собственной энергии. Для гамильтониана $\mathcal{H}$ разложение можно записать как

$$\mathcal{H} = \Phi_0 + \mathcal{T} + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \dots, \quad (10)$$

где

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} m_\kappa [\dot{u}_\alpha(l\kappa)]^2, \quad (11)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa'), \quad (12)$$

$$\mathcal{H}_3 = \frac{1}{6} \sum_{l\kappa\alpha} \sum_{l'\kappa'\beta} \sum_{l''\kappa''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') \times u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa') u_\gamma(l''\kappa''), \quad (13)$$

Φ_0 , $\mathcal{T}$ и $\mathcal{H}_n$ соответствуют членам постоянного потенциала, кинетической энергии и n -частичным потенциалам;

$\mathbf{u}(l\kappa)$ — атомное смещение κ -го атома в l -й элементарной ячейке, m_κ — атомная масса типа κ , а α , β и γ — декартовы индексы. $\Phi_{\alpha\beta}$ и $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ обозначают гармонические и кубические ангармонические силовые постоянные соответственно. Гармонический гамильтониан определяется как $\mathcal{H}_H = \mathcal{T} + \mathcal{H}_2$. Оператор смещения атома может быть записан как

$$u_\alpha(l\kappa) = \left(\frac{\hbar}{2Nm_\kappa} \right)^{1/2} \times \sum_{\mathbf{q}\nu} \omega_{\mathbf{q}\nu}^{-1/2} [\hat{a}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(l\kappa)} W_\alpha(\kappa, \mathbf{q}\nu), \quad (14)$$

где N — количество элементарных ячеек в кристалле, $\mathbf{r}(l\kappa)$ — положение равновесия атома, $\hat{a}_{\mathbf{q}\nu}$, $\hat{a}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger$ — операторы уничтожения и рождения фононов нормальной моды с индексом зоны ν и волновым вектором $\mathbf{q}$ соответственно. Частота гармоник $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ и вектор поляризуемости $\mathbf{W}(\kappa, \mathbf{q}\nu)$ получаются из задачи на собственные значения динамической матрицы $D(q)$:

$$\sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa', \mathbf{q}) W_\beta(\kappa', \mathbf{q}\nu) = \omega_{\mathbf{q}\nu}^2 W_\alpha(\kappa, \mathbf{q}\nu), \quad (15)$$

где

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa', \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \times \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, l'\kappa') e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(0\kappa)]}. \quad (16)$$

С использованием уравнения (14) гамильтониан $\mathcal{H}$ легко выражается с помощью операторов рождения и уничтожения. Гармоническую часть получаем как сумму гармонических осцилляторов,

$$\mathcal{H}_H = \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} \left(\frac{1}{2} + \hat{a}_{\mathbf{q}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\nu} \right), \quad (17)$$

а потенциал третьего порядка как сумму трехфононных столкновений

$$\mathcal{H}_3 = \sum_{\lambda\lambda'\lambda''} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} \times \left(\hat{a}_\lambda + \hat{a}_{-\lambda}^\dagger \right) \left(\hat{a}_{\lambda'} + \hat{a}_{-\lambda'}^\dagger \right) \left(\hat{a}_{\lambda''} + \hat{a}_{-\lambda''}^\dagger \right). \quad (18)$$

Здесь фононные моды $(\mathbf{q}\nu)$ и $(-\mathbf{q}\nu)$ были сокращены до λ и $-\lambda$ соответственно. $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$ представляют силу взаимодействия между тремя фононами λ , λ' , λ'' , участвующими в рассеянии. $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$ явно задается формулой:

$$\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} = \frac{1}{3!\sqrt{N}} \sum_{\kappa\kappa'\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} W_\alpha(\kappa, \lambda) W_\beta(\kappa', \lambda') W_\gamma(\kappa'', \lambda'') \sqrt{\frac{\hbar}{2m_\kappa\omega_\lambda}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\kappa'}\omega_{\lambda'}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\kappa''}\omega_{\lambda''}}} \times \sum_{l'l''} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') e^{i\mathbf{q}'\cdot[\mathbf{r}(l'\kappa') - \mathbf{r}(0\kappa)]} e^{i\mathbf{q}''\cdot[\mathbf{r}(l''\kappa'') - \mathbf{r}(0\kappa)]} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'')\cdot\mathbf{r}(0\kappa)} \times \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''), \quad (19)$$

где $\Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') = 1$, когда $\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''$ — вектор обратной решетки, и равно нулю в противном случае. Мнимая часть собственной энергии теперь может быть вычислена до второго порядка с использованием многочастичной теории возмущений. Она принимает форму, аналогичную золотому правилу Ферми,

$$\Gamma_\lambda(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda'\lambda''} |\Phi_{-\lambda\lambda'\lambda''}|^2 \times \{ (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) [\delta(\omega + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})] \}, \quad (20)$$

где n_λ — число заполнения фононов в состоянии равновесия,

$$n_\lambda = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_\lambda/(k_B T)] - 1}. \quad (21)$$

Двойное суммирование по зоне Бриллюэна в уравнении (19) сводится к однократному суммированию из-за условия $\Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$.

Величина $2\Gamma_\lambda(\omega_\lambda)$ соответствует ширине линии фононной моды λ , а обратная ей величина определяет

время жизни фонона:

$$\tau_\lambda = \frac{1}{2\Gamma_\lambda(\omega_\lambda)}. \quad (22)$$

Решение кинетического уравнения Больцмана для тензора решеточной теплопроводности может быть записано в замкнутой форме:

$$\kappa_{ph}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N_{\mathbf{q}}\Omega} \sum_{\lambda} C_\lambda v_\lambda^\alpha v_\lambda^\beta \tau_\lambda, \quad (23)$$

где $N_{\mathbf{q}}$ — полное число k -точек в зоне Бриллюэна, Ω — объем элементарной ячейки, v_λ^α и τ_λ — групповая

скорость и время жизни фононной моды λ соответственно, C_λ — зависящая от моды теплоемкость, определяемая как

$$C_\lambda = k_B \left(\frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp[\hbar\omega_\lambda/(k_B T)]}{\{\exp[\hbar\omega_\lambda/(k_B T)] - 1\}^2}. \quad (24)$$

Групповая скорость может быть получена непосредственно из уравнения на собственные значения (15):

$$v_\alpha(\lambda) \equiv \frac{\partial\omega_\lambda}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{2\omega_\lambda} \sum_{\kappa\kappa'\beta\gamma} W_\beta(\kappa, \lambda) \times \frac{\partial D_{\beta\gamma}(\kappa\kappa', \mathbf{q})}{\partial q_\alpha} W_\gamma(\kappa', \lambda). \quad (25)$$

Поскольку TiN является нитридом переходного металла, то значительный вклад в теплопроводность вносят электрон-фононные столкновения. Для расчета электронной теплопроводности был использован кинетический подход в приближении времени релаксации [25]. Тензор электронной теплопроводности в рамках этой теории рассчитывается следующим образом:

$$\kappa_{el}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}} V} \sum_{m\mathbf{k}} \left(-\frac{(\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \mu)^2}{T} \right) \times v_{m\mathbf{k}}^\alpha v_{m\mathbf{k}}^\beta \tau_{m\mathbf{k}}^\kappa(\mu, T) \frac{\partial f^0(\varepsilon_{m\mathbf{k}}, \mu, T)}{\partial \varepsilon_{m\mathbf{k}}}, \quad (26)$$

где $N_{\mathbf{k}}$ — полное число k -точек в зоне Бриллюэна, Ω — объем элементарной ячейки, μ — энергия Ферми, α и β — индексы декартовых координат, $v_{m\mathbf{k}}^\alpha$ — групповая скорость электронов, где m — номер уровня энергии и $\mathbf{k}$ — волновой вектор, $\tau_{m\mathbf{k}}^\kappa$ — время релаксации энергии [25].

Полный коэффициент теплопроводности вычисляется как сумма электронного и решеточного вкладов: $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$. На рисунке 6 показана зависимость коэффициента теплопроводности твердой фазы TiN от температуры. Видно, что вклад электронной теплопроводности является определяющим при высоких температурах (свыше 1500 К), а вклад решеточной теплопроводности существенен при низких температурах (до 500 К), что обеспечивает достаточно резкое убывание коэффициента теплопроводности в диапазоне температур от 0 до 1000 К. Получено хорошее согласие с единственной имеющейся экспериментальной точкой при нормальных условиях [26].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассчитаны теплофизические свойства монокристалла нитрида титана в зависимости от температуры с помощью метода функционала плотности и квазигармонического приближения, реализованных в пакете программ Quantum ESPRESSO. В частности, были получены упругие константы, коэффициент теплового расширения, изотермический модуль сжатия, теплоемкости при постоянном объеме и давлении, а также коэффициент теплопроводности. Механические и термодинамические свойства определялись путем дифференцирования свободной энергии кристалла, а для коэффициента теплопроводности использовалось реше-

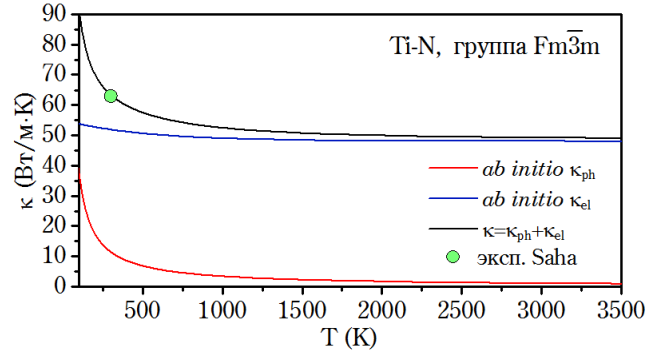


Рисунок 6. Зависимость коэффициента теплопроводности TiN от температуры в диапазоне 100–3500 К. Значок — эксперимент [26].

ние кинетического уравнения для фононов и электронов в приближении времени релаксации. Было выяснено, что существенный вклад в теплопроводность дают как фонон-фононные, так и электрон-фононные взаимодействия, а при температурах выше 1500 К вклад электронной теплопроводности становится определяющим. Сравнение с экспериментальными данными демонстрирует хорошее согласие для всех рассчитанных свойств. Это свидетельствует о высокой точности современных кодов, разработанных на основе метода функционала плотности. В частности, методика расчетов, использованная в данной работе, может использоваться для предсказания свойств кристаллов в условиях, труднодоступных для экспериментального изучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации “Росатом” (Государственный контракт № Н.4ч.241.09.21.1074 от 20.04.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьева Л А 2023 *Наукоемкие технологии в машиностроении* **4** 3–11
2. Аникин В Н, Блинков И В, Волхонский А О, Соболев Н А, Кратохвил Р В, Фролов А Е и Царева С Г 2009 *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия* **1** 44–52
3. Геращенко Е Ю, Бобкова Т И, Самоделкин Е А, Геращенко Д А, Васильев А Ф и Фармаковский Б В 2021 *Вопросы материаловедения* **1** 52–59
4. Карпук И Ю 2017 *Стоматология. Эстетика. Инновации* **1** 287–295
5. Giannozzi P et al 2009 *Journal of physics: Condensed matter* **21** 395502
6. Giannozzi P et al 2017 *Journal of physics: Condensed matter* **29** 465901
7. Dal Corso A 2016 *Journal of Physics: Condensed Matter* **28** 075401
8. Palumbo M and Dal Corso A 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1700101
9. Palumbo M and Dal Corso A 2017 *Journal of Physics: Condensed Matter* **29** 395401
10. Malica C and Dal Corso A 2019 *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **75** 624–632
11. Lee T, Ohmori K, Shin C S, Cahill D G, Petrov I and Greene J 2005 *Physical Review B* **71** 144106
12. Perdew J P and Zunger A 1981 *Physical Review B* **23** 5048

13. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Physical Review B* **13** 5188
14. Methfessel M and Paxton A 1989 *Physical Review B* **40** 3616
15. Nye J F 1985 *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford university press)
16. Wallace D C and Callen H 1972 *American Journal of Physics* **40** 1718–1719
17. Kress W, Roedhammer P, Bilz H, Teuchert W and Christensen A 1978 *Physical review B* **17** 111
18. Touloukian Y, Kirby R, Taylor E and Lee T 1977 *Thermophysical Properties of Matter — the TPRC Data Series. Volume 13. Thermal Expansion — Nonmetallic Solids* (Defense Technical Information Center)
19. Houska C R 1963 *Thermal expansion and atomic vibration amplitudes for titanium carbide, titanium nitride, zirconium carbide, zirconium nitride and pure tungsten* (Technical Report TR-C-17, Contract ARPA-DA-30-069-ORD-2787)
20. Steele S R, Pappis J, Schilling H and Simpson J 1968 *Chemical Vapor Deposited Materials For Electron Tubes* (Raytheon Co Waltham Ma Research Div)
21. Straumanis M E, Faunce C A and James W J 1967 *Acta Metallurgica* **15** 65–71
22. Brooksbank D 1968 *J. Iron Steel Inst.* **206** 595
23. Тимофеева И И и Шведова Л К 1972 *Изв. Акад. наук СССР, Неорганические материалы* **8** 1169–1170
24. Chase M W and (US) N I S O 1998 *NIST-JANAF thermochemical tables vol 9* (American Chemical Society)
25. Li S, Tong Z, Zhang X and Bao H 2020 *Physical Review B* **102** 174306
26. Saha B, Koh Y R, Feser J P, Sadasivam S, Fisher T S, Shakouri A and Sands T D 2017 *Journal of Applied Physics* **121**