Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования Сколковский институт науки и технологий

На правах рукописи

Квашнин Александр Геннадьевич

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
д.ф.-м.н. А.Р. Оганов

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛОССАРИЙ.....7

ВВЕДЕНИЕ.....9

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СВЕРХТВЁРДЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ 28

1.1. Сверхтвёрдые неуглеродные материалы 28

1.1.1. Бориды и карбиды хрома 30

1.1.2. Сложности определения кристаллической структуры 31

1.1.3. Бориды вольфрама 33

1.1.4. Бориды молибдена 40

1.1.5. Бориды гафния и циркония 42

1.2. Сверхпроводящие материалы 46

1.2.1. Купраты 48

1.2.2. Металлический водород и гидрид серы 49

1.2.3. Гидриды лантана 52

1.2.4. Гидриды урана 54

1.2.5. Гидриды тория 55

1.2.6. Гидриды железа 56

1.2.7. Другие сверхпроводящих гидриды 58

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ 59

2.1. Теория функционала электронной плотности 59

2.1.1. Введение 59

2.1.2. Теория Хоэнберга-Кона 61

2.1.3. Самосогласованные уравнение Кона-Шэма 63

2.1.4. Приближение локальной электронной плотности (LDA) 66

2.1.5. Обобщённое градиентное приближение (GGA) 69

2.2. Теория возмущения функционала электронной плотности 70

2.2.1. Методика расчёта фононного спектра твёрдого тела 74

2.3. Методы расчёта сверхпроводящих свойств материалов 78

2.3.1. Многочастичная теория Мигдала-Элиашберга 79

2.3.2. Уравнения Элиашберга 84

2.3.3. Численное решение уравнений Элиашберга 85

2.3.4. Расчёт других характеристик сверхпроводящего состояния 88

2.3.5. Формулы Аллена-Дайнса и МакМиллана ... 89
2.4. Эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX ... 91
2.4.1. Оператор наследственности ... 96
2.4.2. Оператор мутации кристаллической решётки ... 97
2.4.3. Оператор мутации мягких мод ... 98
2.4.4. Оператор перестановки ... 99
2.4.5. Функция «отпечатка пальца» (fingerprint) ... 99
2.5. Расчёт твёрдости материалов ... 102
2.5.1. Модель Чена ... 103
2.5.2. Модель Ляхова-Оганова ... 104
2.5.3. Модель Гао ... 105
2.5.4. Модель Симунека ... 106
2.5.5. Модель Мажника-Оганова ... 108
2.5.6. Сравнение моделей твёрдости ... 109
2.6. Расчёт трещиностойкости кристаллов ... 110
2.6.1. Модель Ниу-Оганова ... 111
2.6.2. Модель Мажника-Оганова ... 116
2.7. Расчёт упругих постоянных и их температурных зависимостей ... 117
2.8. Расчёт фазовых диаграмм ... 119

ГЛАВА 3. СВЕРХТВЁРДЫЙ ВЫСШИЙ БОРИД ВОЛЬФРАМА ... 122

3.1. Компьютерный поиск стабильных W-B соединений и сравнение с экспериментом ... 123
3.1.1. Кристаллическая структура и стабильность предсказанных соединений боридов вольфрама ... 123
3.1.2. Механические характеристики предсказанных боридов вольфрама ... 127
3.1.3. Температурная стабильность предсказанных соединений ... 132
3.1.4. Температурная зависимость механических свойств ... 135
3.2. Фазовые переходы в моноборидах вольфрама ... 137
3.2.1. Кристаллическая структура ... 137
3.2.2. Термодинамическая стабильность ... 141
3.2.3. Структурные фазовые переходы ... 143
3.3. Экспериментальный синтез сверхтвёрдого высшего борида вольфрама ... 148
3.3.1. Синтез образцов ... 148
3.3.2. Расшифровка кристаллической структуры и теоретические модели синтезированного материала ... 150
3.3.3. Термодинамическая стабильность предложенных структурных моделей ... 155
3.3.4. Решёточная модель для описания структуры WB_{5-x} ... 159
3.3.5. Исследование температурной стабильности предложенных моделей WB_{5-x} ... 160

3.3.6. Измерение механических свойств синтезированных материалов ... 161
3.4. Экспериментальные методы ... 166
3.5. Детали численного расчёта ... 168
3.6. Выводы ... 170
ГЛАВА 4. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК НОВЫХ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ... 173
4.1. Предсказание сверхтвёрдых боридов и карбидов хрома ... 173
4.1.1. Кристаллическая структура и стабильность соединений Cr-B и Cr-C ... 174
4.1.2. Механические свойства карбидов и боридов хрома ... 176
4.2. Предсказание стабильных нитридов хрома и исследование их физических свойств ... 183
4.2.1. Эволюционный поиск стабильных соединений ... 184
4.2.2. Динамическая стабильность и фазовые диаграммы нитридов хрома ... 187
4.2.3. Механические свойства нитридов хрома ... 190
4.2.4. Выбор параметров расчёта для системы Cr-N ... 191
4.3. Предсказание новых сверхтвёрдых боридов молибдена ... 195
4.3.1. Стабильность и кристаллическая структура боридов молибдена ... 195
4.3.2. Механические свойства ... 200
4.3.3. Особенности кристаллической структуры и термодинамической стабильности высших боридов молибдена ... 202
4.3.4. Решёточная модель для построения структуры высшего борида молибдена ... 208
4.3.5. Стабильность структур с промежуточным составом ... 210
4.3.6. Сравнение смоделированных дифрактограмм с экспериментом ... 214
4.4. Комплексное исследование структуры и механических свойств новых боридов гафния ... 217
4.4.1. Стабильность боридов гафния при 0 K ... 217
4.4.2. Высокотемпературная стабильность боридов гафния ... 219
4.4.3. Структурные мотивы борной подрешётки в предсказанных соединениях ... 221
4.4.4. Механические свойства боридов гафния ... 224
4.4.5. Являются ли бориды гафния сверхтвёрдыми? ... 228
4.5. Методы расчёта ... 232
4.6. Обсуждение и выводы ... 233
ГЛАВА 5. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ГИДРИДЫ УРАНА И ТОРИЯ: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК И СИНТЕЗ ... 238
5.1. Компьютерный поиск и последующий синтез гидридов урана под давлением ... 238
5.1.1. Стабильность и кристаллическая структура ... 239
5.1.2. Результаты экспериментального синтеза гидридов урана ... 242

5.1.3. Расчёт электронных и сверхпроводящих свойств ... 246
5.2. Теоретическое предсказание сверхпроводящих гидридов тория ... 248
5.2.1. Компьютерный поиск и термодинамическая стабильность ... 248
5.2.2. Динамическая стабильность и электронные свойства ... 250
5.2.3. Сверхпроводящие характеристики гидридов тория ... 252
5.2.4. Зависимость от давления ... 257
5.3. Экспериментальный синтез высших гидридов тория ... 259
5.3.1. Детали эксперимента ... 259
5.3.2. Синтез и определение кристаллической структуры тетрагидрида тория ... 261
5.3.3. Синтез и кристаллическая структура $P6_3/mmc$-ThH_9 ... 264
5.3.4. Стабильность и физические свойства $P6_3/mmc$-ThH_9 ... 266
5.3.5. Синтез гексагидрида тория ... 269
5.3.6. Синтез ThH_{10} ... 271
5.3.7. Измерение сверхпроводящих свойств ThH_9 и ThH_{10} ... 273
5.3.8. Уравнения состояния синтезированных полигидридов тория ... 276
5.3.9. Обсуждение ... 277
5.4. Методы расчёта ... 279
5.5. Выводы к главе ... 280

ГЛАВА 6. ВЫСШИЕ ГИДРИДЫ ЖЕЛЕЗА, АКТИНИЯ И ЛАНТАНА: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК ... 284

6.1. Предсказание гидридов железа и исследование их физических свойств ... 284
6.1.1. Эволюционный поиск термодинамически стабильных соединений в системе Fe-H ... 285
6.1.2. Электронные свойства ... 290
6.2. Сверхпроводящие гидриды актиния ... 292
6.2.1. Предсказание кристаллических структур гидридов актиния и их стабильность ... 293
6.2.2. Электронные и сверхпроводящие свойства ... 298
6.3. Сверхпроводящие гидриды лантана под давлением ... 303
6.3.1. Стабильность гидридов лантана ... 303
6.3.2. Сверхпроводящие свойства полиморфных модификаций LaH_{10} ... 305
6.3.3. Структура и свойства нового высшего гидрида $P6/mmm$-LaH_{16} ... 309
6.3.4. Другие сверхпроводящие высшие гидриды лантана ... 311
6.4. Методы расчёта ... 313
6.5. Выводы к главе ... 315

ГЛАВА 7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ГИДРИДОВ ПО ПСХЭ ... 317

7.1. Период 4. K–Ca–Sc–Ti–V–Cr ... 317
7.2. Период 5. Rb–Sr–Y–Zr–Nb–Mo–Tc ... 321
7.3. Период 6. Cs–Ba–La–Hf–Ta ... 323
7.4. Лантаноиды и актиноиды ... 326
7.5. Обсуждение и выводы ... 329

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ... 334

БЛАГОДАРНОСТИ ... 337

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ... 338

ПРИЛОЖЕНИЕ ... 366

Соединения W-B. Кристаллическая структура ... 366
Соединения Mo-B. Кристаллическая структура ... 368
Соединения Hf-B. Кристаллическая структура, стабильность, механические свойства ... 370
Соединения Fe-H. Кристаллическая структура ... 378
Соединения U-H. Кристаллическая структура, стабильность и электронные свойства ... 379
Соединения Ac-H. Кристаллическая структура, стабильность и электронные свойства ... 383
Соединения La-H. Кристаллическая структура, стабильность, сверхпроводящие свойства ... 390
Соединения Th-H. Кристаллическая структура и сверхпроводящие свойства ... 394
Соединения Th-H. Дополнительные экспериментальные данные ... 396
Распределение сверхпроводящих свойств по ПСХЭ. Дополнительные данные ... 402
Библиография ... 411

ГЛОССАРИЙ

USPEX – Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography, эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур (https://uspex-team.org/).

Модуль переменного состава – модуль эволюционного алгоритма USPEX, позволяющий проводить поиск термодинамически стабильных кристаллических структур различного состава A_xB_y, где *x* и *y* – переменные, варьируемые в процессе поиска.

Модуль фиксированного состава – модуль эволюционного алгоритма USPEX, позволяющий проводить поиск термодинамически стабильных кристаллических структур для одного выбранного состава A_xB_y, где *x* и *y* – целые числа.

DFT – теория функционала электронной плотности.

DFPT – теория возмущения функционала электронной плотности.

Твёрдость – свойство материала сопротивляться внедрению более твёрдого тела — индентора.

Трещиностойкость – способность материала сопротивляться развитию трещин при однократном, циклическом и замедленном разрушении.

Сверхтвёдрый материал – материал, обладающий твёрдостью по Виккерсу больше, чем у карбида вольфрама (30 ГПа) и меньше кубического нитрида бора (60 ГПа) [1–3].

БПМ – бориды переходных металлов.

Полисоматизм – явление, когда для построения трёхмерной кристаллической структуры концептуально требуется более одного вида структурных химических единиц, взятых из других кристаллов или кристаллических структур [4].

ЭНК (ZPE) – энергия нулевых колебаний (zero-point energy)

T_C – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние.

ЭФВ – электрон-фононное взаимодействие.

БКШ – теория сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера.

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник, высокотемпературная сверхпроводимость.

НТСП – низкотемпературный сверхпроводник, низкотемпературная сверхпроводимость.

СП – сверхпроводник, сверхпроводимость, сверхпроводящий.

ЗЗ – запрещённая зона.

ПП – полупроводник.

ПСХЭ – Периодическая система химических элементов им. Д. И. Менделеева

с.е. – стехиометрическая, структурная, структурно-химическая единица.

ГПУ – гексагональная плотная упаковка.

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решётка).

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В настоящее время одой из наиболее развивающихся областей физики конденсированного состояния является компьютерное материаловедение, которое переживает революционное развитие благодаря использованию методов глобальной оптимизации, машинного обучения и анализа больших массивов данных. За последние годы вычислительные методы компьютерного материаловедения, как инструмент для теоретических исследований, эволюционировали от качественно интерпретирующих до высокоточных [5,6].

Этот прогресс напрямую влияет на развитие как фундаментальной науки, так и современной промышленности, где в настоящее время становится возможным рассчитывать макроскопические свойства материалов, которые необходимы для конкретной области применения. Для прогнозирования ряда перспективных материалов-кандидатов, которые затем будут подвержены экспериментальной проверке и дальнейшему исследованию в лаборатории используются суперкомпьютеры и компьютеры. Это не только позволяет уменьшить затраты на проведение экспериментальных исследований, но и значительно ускоряет открытие и разработку новых материалов, что должно привести к созданию материалов с беспрецедентными свойствами и внедрению их в промышленность. В соответствии с данными, опубликованными для NERSC-9 – одного из топ-100 мировых суперкомпьютеров (https://www.nersc.gov), атомистическое моделирование занимает почти 50% всего вычислительного времени суперкомпьютеров.

Среди возможных способов поиска новых материалов часто прослеживается так называемая вычислительная разработка высокопроизводительных функциональных и конструкционных материалов. Данные методы компьютерного предсказания и исследования

материалов являются ключевой компонентой Инициативы “Геном Материалов” (Materials Genome Initiative, MGI) – стратегии США по повышению конкурентоспособности на рынке передовых материалов и технологий. Прямое федеральное финансирование данного проекта составляет около 100 млн. долл. в год. С подобной инициативой также выступило правительство Китая, а элементы подобной программы также реализуются в Евросоюзе.

Переходя к практическому применению материалов, следует отметить, что во многих областях промышленности важную роль всегда играли сверхтвёрдые материалы. За счёт своих уникальных физических свойств (таких как, твёрдость, термическая стабильность и др.) сверхтвёрдые материалы широко применяются в добывающей, оборонной и космической промышленности. Основными материалами, обладающими наибольшей механической жёсткостью, используемыми в различных областях промышленности, являются алмаз [7–12], кубический нитрид бора [1,2,13,14], материалы на основе переходных металлов [15–17]. Однако большая твёрдость материалов увеличивает вероятность образования трещин при экстремальных режимах работы. Поэтому существует острая необходимость замены традиционных материалов новыми, обладающими не только более высокой (сравнимой) твёрдостью, но и увеличенной трещиностойкостью. Таким образом, наиважнейшей потребностью для целого ряда областей современной промышленности является поиск новых материалов с оптимальным сочетанием наиболее важных механических характеристик (твёрдость, трещиностойкость) [17].

В области сильноточной сверхпроводящей электроники также стоит важная задача поиска новых функциональных материалов (сверхпроводников) с улучшенными характеристиками по сравнению с имеющимися. Масштабные исследования в данной области начались с компьютерного предсказания кристаллической структуры и физических

свойств [18], а затем и экспериментального синтеза [19] высокотемпературного сверхпроводника H_3S с рекордной на тот момент температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_C = 203 K при давлении 150 ГПа. Кроме того, недавние экспериментальные исследования [20–22] сообщают об успешном синтезе сверхпроводника декагидрида лантана (LaH_{10}) с критической температурой 250-260 K. Проведённые резистивные измерения также показали серию сверхпроводящих переходов при T_C равной 70 и 112 K [21], 210-215 K [21], 244-250 K [21,22] и 260-280 K [22]. Однако полученный декагидрид лантана является стабильным при давлениях > 170 ГПа и до конца остаётся неизвестной причина таких множественных сверхпроводящих переходов. Таким образом, в настоящее время не был получен сверхпроводник на основе гидридов металлов (как наиболее перспективный класс соединений), который обладал бы высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние при гораздо более меньших давлениях стабилизации.

Большой интерес к данным соединениям обусловлен в первую очередь их потенциальным применением в сильноточной сверхпроводящей электротехнике как более дешевых и эффективных сверхпроводящих материалов, чем ранее разработанные НТСП Nb-Ti, Nb_3Sn и MgB_2 и ВТСП из класса купратов: $Bi_2Sr_2Cu_1O_6$ (“2201”) с критической температурой T_C ~ 20 K; $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (“2212” и “4334”) с T_C около 80 K и $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (BSCCO, “2223”) с T_C около 110 K. Однако, известные купраты не позволяют получить критическую температуру сверхпроводящего перехода выше 135 K. Таким образом, существует большая потребность поиска нового соединения среди гидридов металлов, обладающего как максимально высокой T_C, так и являющегося стабильным при давлениях, близких к давлению окружающей среды.

Для решения таких сложных задач по оптимизации многих параметров в одном соединении (высокая твёрдость и высокая трещиностойкость, высокая T_C и низкое давление стабилизации) необходимо использовать методы компьютерного моделирования и компьютерного дизайна материалов. Они позволяют прогнозировать структуру новых материалов с необходимым набором характеристик и проводить комплексное исследование их физических свойств без дорогостоящих и длительных экспериментальных исследований. Таким образом, методами компьютерного моделирования возможно определить кристаллическую структуру, предсказать механические и электронные свойства, оценить условия экспериментального синтеза новых материалов, обладающих оптимальным сочетанием необходимых свойств (твёрдости и трещиностойкости, T_C и давления стабилизации).

Новый материал с оптимальным сочетанием твёрдости и трещиностойкости потенциально может найти широкое коммерческое использование во многих отраслях техники и промышленности: космической (твёрдое и прочное покрытие), обрабатывающей (сверла для станков), военной (например, в качестве основы для бронежилета или защитного покрытия для военной техники), добывающей (резцы бурового долота).

Прогнозирование и исследование новых соединений на основе гидридов металлов под давлением методами компьютерного моделирования позволят углубить понимание природы возникновения ВТСП в этих соединениях, а также определить направления развития исследований в данной области для достижения комнатной сверхпроводимости при нормальных условиях.

Целью диссертационного исследования является многомасштабный компьютерный поиск новых сверхтвёрдых и сверхпроводящих материалов с заданным набором свойств, исследование физических свойств наиболее

перспективных соединений, обладающих потенциалом использования в промышленности, для проведения дальнейшего целенаправленного синтеза.

Для достижения цели диссертационного исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Детально проанализировать область высших боридов вольфрама существующей фазовой диаграммы. Провести компьютерный поиск новых сверхтвёрдых материалов в системе боридов вольфрама. Исследовать пути фазовых превращений новых боридов вольфрама, а также изучить физические свойства пентаборида вольфрама и оценить его условия экспериментального синтеза;
2. На основе данных компьютерного моделирования в сотрудничестве с Институтом физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН провести синтез высшего борида вольфрама, расшифровать кристаллическую структуру и измерить его механические характеристики;
3. Методами компьютерного моделирования исследовать систему Mo-B для прогнозирования новых материалов с оптимальными твёрдостью и трещиностойкостью. Провести исследование стабильности ряда высших боридов молибдена с промежуточным составом между MoB_3 и MoB_5 путём рассмотрения разупорядоченных структурных моделей этих соединений, оценить стабильность нестехиометричных соединений;
4. Спрогнозировать новые стабильные и метастабильные соединения боридов гафния и описать зависимость механических характеристик от концентрации бора и от его структурных особенностей (в т.ч. от типа структуры подрешётки бора);
5. Спрогнозировать кристаллическую структуру новых материалов на основе боридов, карбидов и нитридов хрома, обладающих высокой

твёрдостью, используя эволюционный алгоритм USPEX. Исследовать их кристаллическую структуру, механические и электронные свойства, определить условия для экспериментального синтеза, построить фазовые диаграммы в координатах давление-температура для наиболее перспективных соединений;

6. Объединить и проанализировать результаты моделирования, полученные для различных твёрдых и сверхтвёрдых материалов. Построить карту распределения механических характеристик (твёрдость, трещиностойкость) среди этих материалов, которая даст важнейшую информацию и ориентир для дальнейших целенаправленных экспериментальных исследований;
7. Исследовать электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана. Провести теоретическое сопровождение экспериментального синтеза наиболее перспективных сверхпроводящих гидридов урана под давлением;
8. Спрогнозировать кристаллическую структуру новых термодинамически стабильных гидридов тория в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. Определить давление стабилизации предсказанных соединений, необходимое для последующих экспериментальных исследований. Изучить их сверхпроводящие свойства посредством численного решения уравнений Элиашберга. Описать зависимость сверхпроводящих характеристик наиболее перспективных гидридов от давления;
9. Провести теоретическое сопровождение целенаправленного экспериментального синтеза предсказанных гидридов тория под давлением, проводимого Д.В. Семенком и к.ф.-м.н. И.А. Трояном в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF). Произвести расшифровку экспериментальных дифрактограмм с помощью данных компьютерного моделирования и определить

кристаллическую структуру синтезированных соединений. Рассчитать уравнения состояния предсказанных соединений и сравнить полученный результат с экспериментально измеренными уравнениями состояния;

10. Подтвердить сверхпроводящую природу предсказанных и синтезированных высших гидридов тория посредством проведения сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова и Физического института им. П.Н. Лебедева РАН измерений зависимости удельного сопротивления от температуры, критической температуры от величины внешнего магнитного поля. Сравнить полученные результаты с данными компьютерного моделирования;
11. Смоделировать и описать высокобарную фазовую диаграмму гидридов лантана для объяснения противоречий в ранних экспериментальных данных по синтезу декагидрида лантана и измерению его сверхпроводящих характеристик. Рассчитать сверхпроводящие характеристики новых предсказанных гидридов лантана;
12. Спрогнозировать стабильные кристаллические соединения гидридов актиния под давлением. Построить фазовую диаграмму в координатах состав-давление, рассчитать сверхпроводящие характеристики предсказанных материалов. Исследовать области стабильности при различных давлениях и температурах;
13. Сформулировать общее правило распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ основываясь на полученных результатах компьютерного моделирования и литературных данных. Построить карту распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ с помощью квантово-химических расчётов и алгоритмов машинного обучения. Полученная информация позволит определять наиболее

перспективные соединения для дальнейших экспериментальных исследований.

Научная новизна. В диссертационной работе методами компьютерного моделирования впервые спрогнозированы и исследованы структуры новых сверхтвёрдых (бориды, карбиды и нитриды переходных металлов) и сверхпроводящих (гидриды металлов) материалов, а именно:

1. спрогнозирована кристаллическая структура сверхтвёрдого материала WB_5, обладающего уникальным сочетанием высокой твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости. Результаты компьютерного моделирования позволяют говорить, что пентаборид вольфрама может быть синтезирован без использования высоких давлений и является стабильным в широкой области температур, что увеличивает область его потенциального применения;
2. построена модель ранее неизвестной низкотемпературной фазы моноборида вольфрама, рассчитана фазовая (P,T) диаграмма моноборидов вольфрама и исследованы пути возможных фазовых переходов новой фазы в известную фазу α-WB;
3. в сотрудничестве с Институтом физики высоких давления им. Л.Ф. Верещагина РАН и ООО «Газпромнефть НТЦ» экспериментально синтезирован сверхтвёрдый материал на основе предсказанного высшего борида вольфрама при температуре ~1000 K.
4. объяснена природа разупорядоченной структуры высшего борида вольфрама WB_{5-x} посредством использования комбинации методов порошковой рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования;
5. на основе данных компьютерного моделирования был разработан способ получения прессованных компактов на основе WB_{5-x}, которые имеют твёрдость выше, чем у карбида вольфрама и сравнимую с ним

трещиностойкость. Это позволяет рассматривать полученный материал в качестве замены традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности. Отсутствие давления в процессе синтеза снижает стоимость и упрощает масштабирование производства нового материала;

6. предложена и построена модель, позволяющая оценить стабильность ряда соединений систем W-B и Mo-B с промежуточным составом между MeB_3 и MeB_5 (Me = W, Mo), объясняющая причину образования нестехиометричных соединений в экспериментах;
7. показано на примере системы Hf-B, что механические характеристики боридов гафния зависят не только от содержания бора в соединении, но и от особенностей строения подрешётки бора;
8. теоретически исследованы стабильность, электронные и сверхпроводящие свойства высших гидридов урана и железа под давлением. Рассчитаны параметры сверхпроводящего состояния для гидридов UH_7, UH_8 и UH_9. В сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги (Carnegie Institution) в Вашингтоне были синтезированы предсказанные высшие гидриды урана, потенциально обладающие сверхпроводимостью при температурах ниже 60 K;
9. рассчитана фазовая диаграмма гидридов тория и предсказана кристаллическая структура декагидрида тория, который является ВТСП с рекордно высокой предсказанной T_C = 241 K при наименьшем давлении стабилизации (80 ГПа) среди известных (теоретически и экспериментально) высших гидридов металлов;
10. в сотрудничестве с Институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и Европейским центром синхротронного излучения (ESRF) проведён целенаправленный синтез всех предсказанных в данной работе высших гидридов тория под

давлением до 200 ГПа, в т.ч. потенциальных ВТСП ThH_9 и ThH_{10}. Экспериментально измерен диапазон давлений стабильности всех синтезированных высших гидридов тория и в сотрудничестве с Физическим институтом им. П.Н. Лебедева РАН проведены измерения сверхпроводящих свойств нона- и декагидридов тория во внешних магнитных полях. Проведённые измерения подтвердили ярко выраженную сверхпроводимость гидридов тория при высоких температурах, что соответствует теоретическим исследованиям;

11. предсказан ряд новых потенциальных ВТСП в системе Ac-H под давлением до 350 ГПа, в том числе новый высший гидрид AcH_{16} с T_C ~ 200 K. Рассчитаны фазовые диаграммы стабильности предсказанных соединений, определены области их термодинамической и динамической стабильности;
12. построена карта распределения высокотемпературных сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ на основе теоретических и экспериментальных результатов путём разработки нейронной сети для оценки критической температуры тех соединений для которых нет данных о структуре и сверхпроводящих характеристиках. Полученное распределение показывает области ПСХЭ, в которых потенциально можно обнаружить ВТСП гидриды с уникальными сверхпроводящими свойствами.

Полученные данные дают возможность для проведения целенаправленного синтеза новых материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Научная и практическая значимость. Предсказание кристаллической структуры и исследование физических свойств новых сверхтвёрдых материалов на основе боридов переходных металлов является крайне важным как с фундаментальной, так и с теоретической точки зрения. В данной работе исследование проводилось с помощью

методов компьютерного моделирования, которые позволяют осуществлять поисковые исследования с большой предсказательной силой без использования долгих и дорогостоящих экспериментов. Полученные расчётные данные позволили оптимизировать синтез сверхтвёрдого материала на основе высшего борида вольфрама с уникальным набором физико-химических свойств, который способен стать более дешёвой и эффективной заменой традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности. На способ получения и материал на основе пентаборида вольфрама был получен патент RU 2698827 от 30 августа 2019 года, что подтверждает практическую значимость приведённых результатов.

Теоретические исследования кристаллической структуры, стабильности и физических свойств других боридов переходных металлов, в том числе тройных, позволяют сделать выводы об их высоких механических характеристиках и потенциальной возможности экспериментального синтеза, т.к. для синтеза не требуются высокие давления. Полученные данные также позволили подтвердить кристаллическую структуру ряда высших боридов переходных металлов (W, Mo), чьё существование было установлено давно, а состав и структура вызывали споры и противоречия. Уточнённые данные о кристаллической структуре позволяют получить более корректные сведения об их механических характеристиках и областях термической стабильности.

Компьютерное моделирование новых сверхпроводящих гидридов под давлением позволяет расширить знания о физике и химии твёрдого тела под давлением на примере этих материалов. Результаты подобных исследований высокобарных фаз гидридов урана были подтверждены проведенными экспериментами. Предсказанный в данной работе декагидрид тория с рекордно высокой T_C и наименьшим давлением стабилизации среди известных высших гидридов металлов был

синтезирован экспериментально, основываясь на данных компьютерного моделирования. Полученный результат подтверждает научную и практическую значимость проведенных исследований, а также показывает прогностическую силу современных методов моделирования. Полученные расчётные и экспериментальные данные, вместе с имеющимися сторонними результатами, позволили сформулировать общее правило распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ. Данный результат может быть расширен на более сложные тройные соединения гидридов металлов, которые могут обладать более высокими сверхпроводящими характеристиками. Полученные знания будут использованы в дальнейших исследованиях в данной области для получения новых ВТСП материалов при нормальных условиях.

Достоверность результатов обеспечивалась сравнением полученных расчётных данных с проведенными или доступными сторонними результатами экспериментальных исследований, а также с теоретическими оценками, сделанными в других научных группах.

В диссертации, на основании выполненных автором исследований, сформулированы следующие **положения**:

о возможности существования новых термодинамически стабильных соединений с уникальными физическими и физико-химическими свойствами как в бинарных, так и в более сложных системых;

о возможности экспериментального получения новых материалов на основе данных компьютерного моделирования (структура, состав, условия получения и физические свойства);

о возможности синтеза нового более эффективного сверхтвёрдого материала, способного стать заменой традиционным материалам во многих областях промышленности;

об уникально разнообразной химии гидридов металлов под давлением, приводящей к образованию новых высокотемпературных

сверхпроводников, чья термодинамическая стабильность была подтверждена экспериментально;

о правилах распределения высокотемпературных сверхпроводящих гидридов элементов по ПСХЭ, позволяющих осуществлять предварительный выбор материалов, потенциально обладающих сверхпроводимостью;

о возможности расширения правил распределения сверхпроводящих свойств гидридов по ПСХЭ на более сложные тройные соединения и другие материалы, такие как бориды и пр.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве. Постановка задач, выбор методик расчёта, планирование экспериментальных исследований и обсуждение результатов осуществлялось непосредственно автором и обсуждалось с научным консультантом и соавторами. Автор принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ – от постановки задачи, проведения расчётов, сопровождения экспериментов и до написания статей, патентов. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является существенным.

В экспериментальном исследовании, посвященном получению компактов на основе высшего борида вольфрама, WB_{5-x}, экспериментальный синтез образцов проводился в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН старшим научным сотрудником, к.т.н., В.П. Филоненко, рентгеноструктурный анализ проводился ведущим научным сотрудником, к.т.н, И.П. Зибровым под руководством академика, д.ф.-м.н. В.В. Бражкина.

Экспериментальные исследования гидридов урана под давлением проводились коллегами из Института Карнеги в Вашингтоне и Чикагского университета (США): синтез проводился проф. А. Гончаровым и

проф. С. Лобановым, измерение уравнений состояния проводились В.Б. Пракапенкой, E. Greenberg и N. Holtgrewe.

В совместной экспериментальной работе по синтезу гидридов тория высокотемпературный высокобарный синтез проводился аспирантом Сколковского института науки и технологий Д.В. Семенком и сотрудниками Института кристаллографии им. А.Н. Шубникова РАН старшим научным сотрудником, к.х.н., А.Г Ивановой и ведущим научным сотрудником, к.ф.-м.н., И.А. Трояном на оборудовании Европейского синхротронного радиационного центра (ESRF) в г. Гренобль, Франция. Измерения сверхпроводящих свойств были проведены И.А. Трояном. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода полученных образцов от внешнего магнитного поля проводился в лаборатории физики высокотемпературных сверхпроводников Физического института им. П.Н. Лебедева РАН под руководством д.ф.-м.н. В.М. Пудалова.

Настоящая работа является итогом исследований, проведённых в 2016-2020 годах.

Положения, выносимые на защиту.

1. Рассчитанная фазовая диаграмма боридов вольфрама, а также кристаллическая структура и физические свойства пентаборида вольфрама, обладающего уникальным сочетанием высокой твёрдости и трещиностойкости;
2. Компакты на основе высшего борида вольфрама, WB_{5-x}, способные заменить традиционные твёрдые сплавы в породоразрушающих инструментах буровых машин;
3. Кристаллическая структура, стабильность и механические свойства высших боридов молибдена, гафния и хрома, а также карбидов и нитридов хрома;

4. Влияние 3D каркаса подрешётки бора на высокие механические характеристики боридов переходных металлов на примере боридов гафния;
5. Карта распределения твёрдых и сверхтвёрдых материалов с оптимальными твёрдостью и трещиностойкостью;
6. Построенная при моделировании и экспериментально подтверждённая фазовая диаграмма гидридов тория, а также кристаллическая структура, стабильность и сверхпроводящие свойства новых высших гидридов ThH_9 и ThH_{10};
7. Электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана под давлением, а также их термодинамическая и динамическая стабильность;
8. Высокобарные фазовые диаграммы гидридов лантана и актиния, а также стабильность, кристаллические структуры и физические свойства высших гидридов лантана и актиния;
9. Карта распределения сверхпроводящих свойств гидридов элементов по Периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева.

Апробация результатов работы. Результаты работы, включенные в диссертацию, докладывались на 25 конференциях в качестве стендовых, устных и приглашенных докладов:

- XVII Апрельская международная научная конференция по проблемам развития экономики и общества (Москва, 2016), приглашённый доклад;
- Международная конференция "Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и микроскопических экспериментов" (Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 2016), стендовый доклад;

- V Международная научная конференция «наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, Беларусь, 2016), приглашённый доклад;
- 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN7) (Сегед, Венгрия, 2016), устный доклад;
- International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Кичберг, Австрия, 2017), стендовый доклад;
- 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 2017), устный доклад;
- International conference 55th EHPRG Meeting (Познань, Польша, 2017), приглашенный доклад;
- XVII Международная молодежная конференция ИБХФ РАН (Москва, 2017), устный доклад;
- Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy (Томск, 2017), приглашённый доклад;
- 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 2018), устный доклад;
- International conference 2018 E-MRS Spring Meeting (Страсбург, Франция, 2018), устный доклад;
- 15я школа-семинар по предсказанию кристаллических структур с помощью программного комплекса USPEX (Москва, 2018), приглашенный доклад;
- 7-я школа-конференция по атомистическому моделированию функциональных материалов «ASFM 2018» (Москва, 2018), устный доклад;

- 3я Ежегодная конференция Skoltech-MIT «совместные решения для следующего образования, науки и технологий» (Москва, 2018), стендовый доклад;
- Международная конференция по функциональным наноматериалам и устройствам (Вена, Австрия, 2018), устный доклад;
- 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN8) (Сегед, Венгрия, 2018), устный доклад;
- 4й междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), приглашенный доклад;
- Школа-семинар по предсказанию кристаллических структур: исследование таблицы Менделеева как палитры для разработки новых материалов (Триест, Италия, 2019), приглашенный доклад;
- XVIII Международная молодежная конференция ИБХФ РАН (Москва, 2019), устный доклад;
- Междисциплинарная конференция молодых учёных Сколтеха Gen-Y (Сочи, 2019), стендовый доклад;
- Конференция «Наука будущего» и форум «Наука будущего – наука молодых» (Сочи, 2019), устный доклад;
- International Conference on Advanced Materials Modeling 2019 (Рен, Франция, 2019), стендовый доклад;
- Inaugural Symposium for Computational Materials Program of Excellence (Москва, 2019), устный доклад;
- International conference 57th EHPRG Meeting (Прага, Чехия, 2019), устный доклад;
- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), устный доклад.

Результаты работы обсуждались на научных семинарах в следующих организациях: АНООВО Сколковский институт науки и технологий, ФГБНУ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ФГАОУВО Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, ФГАУ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Национальный исследовательский Томский государственный университет, ФГБОУВО Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева, ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт», Университет имени Адама Мицкевича в Познани (Познань, Польша), Северозападный политехнический университет (Сиань, Китай).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 статей [23–29,17,30–37] в реферируемых отечественных и иностранных журналах. Часть материалов изложена в книге, соредактором которой выступил соискатель [5]. Всего опубликована 41 работа, включая тезисы и материалы конференций, 1 книга и получен 1 патент.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №19-03-00100, РНФ №16-13-10459, №17-73-20038, №19-72-30043, гранта по программе УМНИК, созданной российским Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, а также индустриального контракта с ООО «Газпромнефть НТЦ». Диссертационная работа выполнена в Сколковском институте науки и технологий и Московском физико-техническом институте (государственном университете) с использованием вычислительных суперкомпьютеров Pardus и Arcuda Сколтеха, а также вычислительного кластера «Рюрик» Лаборатории компьютерного дизайна материалов в МФТИ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7ми глав, заключения, списка литературы и приложения. Объём работы составляет 411 страниц, включающих в себя 46 страниц приложения, 95 рисунков, 44 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 517 наименований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СВЕРХТВЁРДЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Сверхтвёрдые неуглеродные материалы

В настоящее время сверхтвёрдые материалы применяются в основном в промышленных областях науки и техники. Так, они используются в добывающей (режущий и породоразрушающий инструмент), обрабатывающей (полировка, шлифовка, металлообработка и т.д.), оборонной (броня, твёрдые защитные покрытия) и космической (твёрдые защитные покрытия) промышленностях благодаря своим уникальным механическим свойствам (твёрдость, трещиностойкость и т.д.). Самыми твёрдыми из всех известных и широко используемых материалов являются алмаз и кубический нитрид бора (c-BN), (Рис. 1-1), которые обладают наибольшей твёрдостью среди монокристаллических материалов [38,39], их твёрдость по Виккерсу равна 90-140 ГПа [7–12] и 60 ГПа [1,2] соответственно.

Помимо алмаза и нитрида бора, другой обширный класс твёрдых и сверхтвёрдых неуглеродных материалов составляют бориды, нитриды и карбиды переходных металлов, таких, как хром [23,40,41], рений [42–44], молибден [45,46], вольфрам [47–52,24], титан [53–55] и др. Некоторые из твёрдых карбидов (WC) и нитридов (TiN) (Рис. 1-1) активно применяются в обрабатывающей и добывающей промышленности. Нитрид титана обладает твёрдостью по Виккерсу около 23 ГПа [55]. Среди карбидов переходных металлов самым известным является монокарбид вольфрама (WC), который имеет твёрдость по Виккерсу ~30 ГПа [15,16]. Сравнительно высокая твёрдость по Виккерсу и простой способ синтеза делают его одним из основных материалов для получения твёрдых сплавов, которые активно

применяются при бурении горных пород, в металлообработке (для оснащения волочильного инструмента, в буровых долотах, в качестве резцов и т.д.), деревообработке, а также как соединительные детали, для которых требуется высокая твёрдость или жаропрочность. Для увеличения областей применения карбида вольфрама его сплавляют с кобальтом в соотношении 9:1. Такой твёрдый сплав называют победитом.

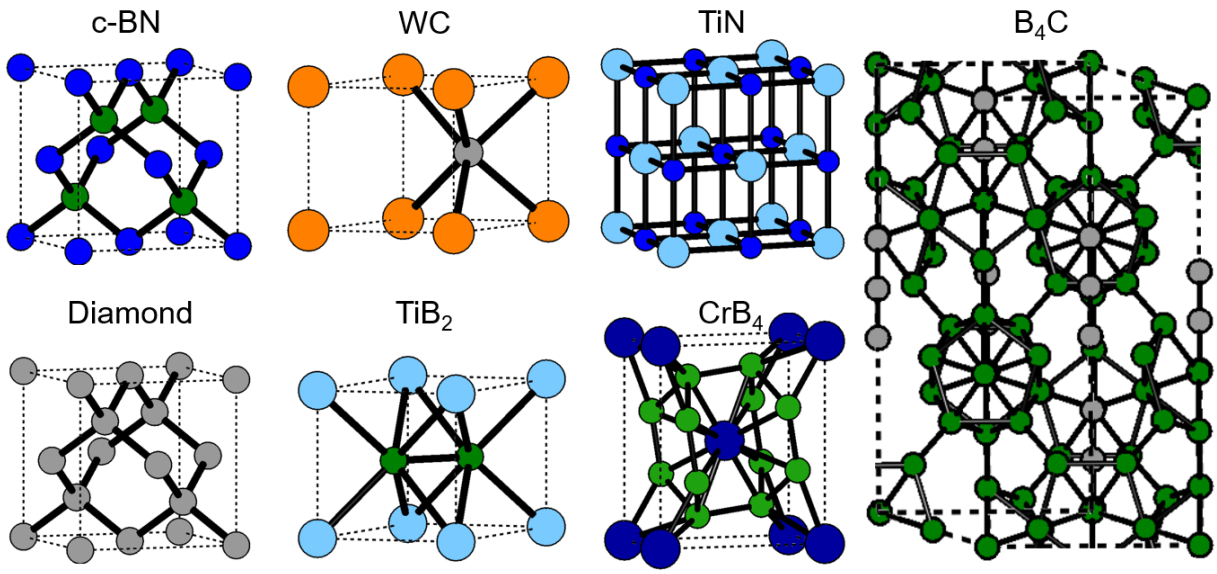


Рис. 1-1. Кристаллические структуры известных твёрдых и сверхтвёрдых материалов, включая алмаз, c-BN, WC, TiN, CrB_4, TiB_2 и B_4C.

Применяется победит, главным образом, для изготовления металлорежущего и бурового инструмента. Процесс изготовления сводится к следующему: мелкий порошок карбида вольфрама (или другого тугоплавкого карбида) и мелкий порошок связующего металла кобальта (или никеля) перемешиваются, а затем прессуются в соответствующих формах. Спрессованные пластины спекаются при температуре близкой к температуре плавления связующего металла, что даёт очень плотный и твёрдый материал. Простота получения данного материала позволяет масштабировать производство, что и приводит к широким областям его применения.

1.1.1. Бориды и карбиды хрома

Кроме карбида вольфрама, описанного выше, перспективными механическими характеристиками обладают также и карбиды хрома. Экспериментально известными являются несколько соединений карбидов хрома со следующим составом $Cr_{23}C_6$, Cr_3C_2 и Cr_7C_3 [56–60]. Порошки соединения Cr_3C_2 обычно изготавливаются путём термической обработки метастабильного оксида хрома в атмосфере водорода и метана (H_2-CH_4) [61]. Технология получения остальных карбидов хрома не сильно отличается и включает в себя спекание порошков исходных материалов при высокой температуре. Экспериментальные и теоретические исследования механических свойств карбидов хрома говорят о сравнительно высокой твёрдости по Виккерсу, изменяющейся в пределах от 13 до 32 ГПа [62–65,23].

Следует отметить, что увеличение концентрации углерода в исходной смеси с хромом не будет приводить к образованию высших карбидов хрома, что накладывает ограничение на получение материалов с большей твёрдостью за счёт увеличения доли углерода. Однако такой подход работает при смешивании углерода с бором, который довольно просто может образовывать высшие бориды.

Рассматривая бориды хрома, можно отметить большое разнообразие экспериментально известных соединений, начиная от насыщенных хромом и заканчивая высшими боридами хрома: Cr_2B, Cr_5B_3, CrB, Cr_3B_4, CrB_2 и CrB_4 [66–69,40,70]. Твёрдость по Виккерсу большинства соединений варьируется от 20 до 24 ГПа [71,72], в то время как самым твёрдым является тетраборид хрома (CrB_4) с пространственной группой симметрии *Pnnm* (см. Рис. 1-1), с твёрдостью по Виккерсу около 47 ГПа, плотностью 4,29 г/см^3 [70,72,41,23], что делает его самым твёрдым боридом переходных металлов.

Тетраборид хрома может быть также достаточно просто и дёшево синтезирован. При его синтезе для достижения избытка бора смесь порошков чистого хрома и бора готовится в соотношении Cr:B = 1:4,5. Далее полученную смесь порошков хрома и бора спекают методом искрового плазменного спекания при температуре ~1250 °C в атмосфере аргона [70,72]. Другие фазы боридов хрома, не являющиеся сверхтвёрдыми, могут быть синтезированы тем же методом, но при более высокой температуре до ~1500 °C в атмосфере аргона [71].

1.1.2. Сложности определения кристаллической структуры

На протяжении последних лет используемые методы компьютерного моделирования в значительной мере усовершенствовались, чтобы успешно прогнозировать свойства материалов с достаточно высокой точностью [5,6]. Так, большое количество теоретических исследований в настоящее время направлено на предсказание новых соединений, а также на уточнение структуры, состава и свойств ранее исследованных бинарных соединений. Это происходит вследствие того, что зачастую экспериментальные методы исследования структуры (в частности боридов переходных металлов) не в состоянии с достаточной точностью определить структурные особенности синтезированных материалов. В свою очередь неопределённость или некорректность в определении кристаллической структуры и её состава приводят к противоречиям с теоретическими исследованиями и, как следствие, к неверному трактованию физических свойств. Поэтому необходимо проводить дополнительные исследования «известных» бинарных систем современными теоретическими методами, которые позволяют уточнять кристаллическую структуру синтезированных материалов.

Одним из наиболее известных примеров уточнения кристаллической структуры является тетраборид хрома (CrB_4), который был

экспериментально синтезирован и описан почти 50 лет назад [73]. На основании данных о порошковой дифракции было показано, что соединение имеет ромбическую *oI*10 структуру [73]. Однако, в 2012 году в работе Ниу (Niu) и др. [70] был использован метод эволюционного предсказания кристаллической структуры, объединенный с экспериментальными методами синтеза и структурного анализа для более точного определения структуры тетраборида хрома. Было показано, что борный каркас структуры *oI*10 на самом деле является сильно искаженным, что превращает его из объёмно-центрированной (*oI*10) структуры в более стабильную структуру с простой ромбической решёткой (*oP*10) [70]. Более детальное теоретическое исследование, посвященное описанию термодинамической стабильности структуры *oP*10 по сравнению с *oI*10, было проведено в 2016 году Жангом (Zhang) и др. [74]. На Рис. 1-2 представлены кристаллические структуры двух модификаций CrB_4 – *oI*10 и *oP*10. В работе было показано, что стабилизация низкосимметричной структуры *oP*10 происходит за счёт искажения борного каркаса, что приводит к увеличению гибридизации в плоскости путём расщепления кристаллического поля между *d*-орбиталями хрома и *p*-орбиталями бора.

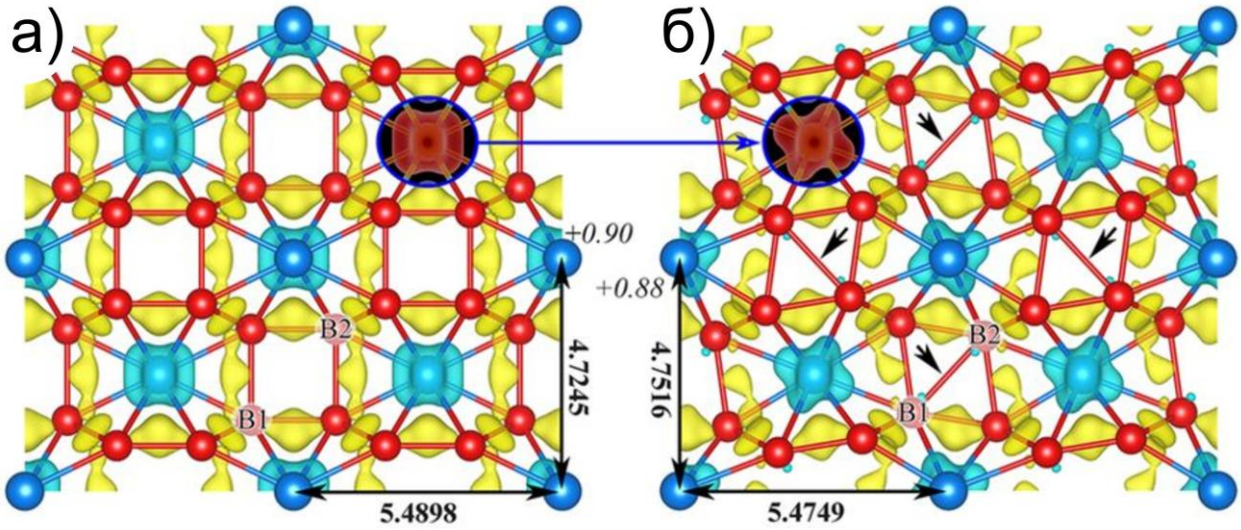


Рис. 1-2. Кристаллическая структура двух фаз CrB_4: а) *oI*10, б) *oP*10 [74]. Чёрным цветом показана разница в гибридизации атомов хрома.

Сложности экспериментального определения кристаллической структуры тетраборида хрома связаны с идентичностью дифрактограмм для фаз *oI*10 и *oP*10, что было показано путём моделирования их дифрактограмм. Дифрактограммы были одинаковые вследствие того, что бор намного легче хрома и является очень слабым рассеивающим центом для электронов, поэтому небольшие изменения в расположении бора в материале незаметны, по сравнению с сильными пиками от хрома [52]. Таким образом, изначально кристаллическая структура CrB_4 была определена в основном лишь по положению атомов хрома. Подобная ситуация наблюдается и в других боридах, карбидах, нитридах и даже оксидах и гидридах тяжёлых элементов. Чем больше информации о кристаллической структуре материала будет получено, тем точнее будут изучены его физические свойства и определены его потенциальные области использования.

1.1.3. Бориды вольфрама

Помимо боридов хрома хорошими механическими характеристиками обладают бориды вольфрама. Впервые о синтезе соединений на основе бора и вольфрама сообщалось в работе, опубликованной Кисслингом (Kiessling) [75] в 1947 году. Затем, в 1963 году, были получены первые фазовые диаграммы в координатах состав-температура, основанные на имеющихся на тот момент данных [76]. С тех пор система W-B была несколько раз комплексно исследована, и в результате было построено несколько фазовых диаграмм [77–80]. На Рис. 1-3 приведена одна из последних фазовых диаграмм [52], построенная по данным Окамото (Okamoto) [80], которая описывает фазовые превращения в температурном диапазоне от 1800 ºC.

В настоящее время экспериментально известно о пяти боридах вольфрама: W_2B [47,75], WB (включая фазы α и β) [75,81], WB_2 [82], а также

WB_4 [47,48,50], который имеет разупорядоченную структуру и его состав был определён как $WB_{4.2}$ [83]. За последние годы было проведено большое количество теоретических исследований, посвященных поиску новых соединений, изучению их стабильности и физических свойств [84,49,44,85]. В работах [47,86,52,24] говорится о широкой области гомогенности фаз W-B, что частично может быть вызвано ярко выраженным полисоматизмом данной системы (см. работу [87]).

Для синтеза боридов вольфрама, в том числе и высших боридов, используются различные экспериментальные методики, включающие дуговое плавление, твердотельные реакции, восстановление оксидов углеродом, химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и спекание искровым плазменным методом (SPS) [47,48,50,81,82,86,88–99]. Среди всех методик твердотельные реакции между порошками бора и вольфрама продемонстрировали наибольшую надежность в получении образцов с хорошо контролируемой стехиометрией при температуре выше 1700 ºC в вакууме или атмосфере аргона [47].

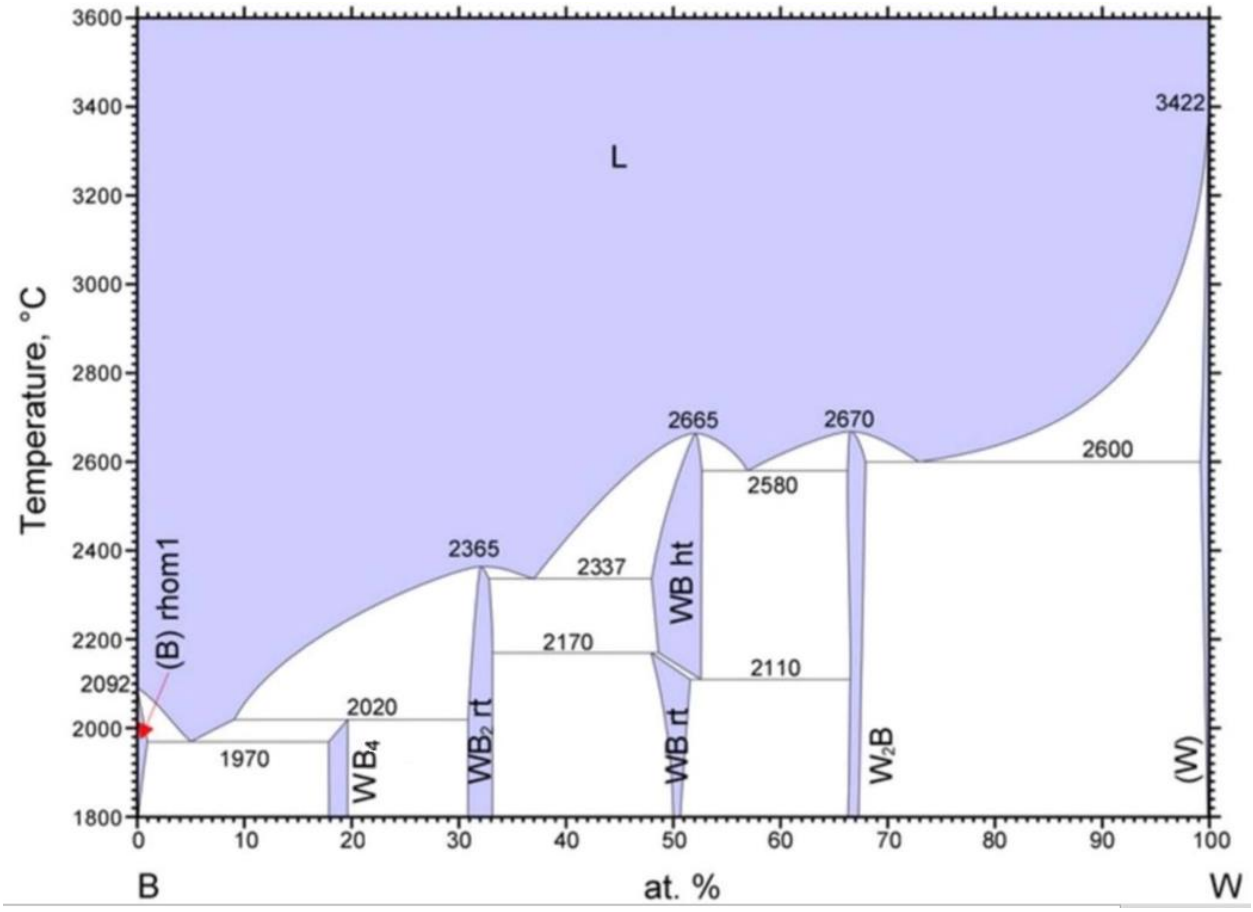


Рис. 1-3. Экспериментальная фазовая диаграмма W-B из работы [52].

Процесс образования боридов вольфрама различными способами был систематически исследован Ито (Itoh) и др. [47] в 1987 году. Было показано, что W_2B начинает образовываться примерно при температуре 1273 K, при этом в исходной смеси должен быть значительный избыток вольфрама (W:B = 5:2). Следует отметить, что в полученном образце всегда вместе с W_2B сосуществует либо чистый вольфрам, либо α-WB за счёт избытка вольфрама в смеси. Эти данные согласуются с другими экспериментальными результатами по измерению температуры плавления и определению расположения линии ликвидуса [100]. Температурный диапазон образования W_2B был уточнён в работе Громилова [93], где показано, что W_2B образуется при температуре 1473–1873 K.

Соединение WB_{3+x} (ранее обозначенное как WB_4) было синтезировано методом дугового плавления в ряде работ [48,50,98] при

температуре 1473 K. Кроме того, было показано, что соединение является метастабильным, и может разлагаться на W_2B_5 (WB_2, см. ниже) и B при температурах выше 1673 K. Однако большой избыток бора (B:W > 9) может обеспечить хорошую кристалличность и стабильность соединения WB_{3+x} [47].

Полисоматизм соединений в системе W-B приводит к большим трудностям в синтезе монокристаллических стехиометричных соединений. В данной системе также наблюдаются серьёзные трудности в экспериментальном определении точной кристаллической структуры и состава получаемых образцов, как было показано в случае с CrB_4 (см. раздел 1.1.2). Одним из таких примеров в системе W-B является соединение W_2B_5, которое изначально было определено как *hP*14-W_2B_5 [75]. Спустя почти 60 лет данный материал был комплексно исследован заново с использованием данных о дифракции нейтронов [86,101]. В результате соединение было идентифицировано как *hP*12-W_2B_4(WB_2), имеющее пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$ [86,101]. Таким образом, уточнение кристаллической структуры привело не только к изменению состава, но и симметрии.

Наиболее интересным и важным примером разногласий между теорией и экспериментом является определение кристаллической структуры высших боридов вольфрама, которые впервые были получены экспериментально Кретьеном (Chretien) и др. [102] в 1961 году. Кристаллическая структура такого материала была определена как WB_4 с тетрагональной решёткой (структурный тип ThB_4). О структуре и составе этого материала было много дискуссий. В более поздних работах предполагалось, что данное соединение имеет гексагональную структуру и состав WB_4 [103], $W_{2-x}B_9$ [104], $W_{1-x}B_3$ [105,106] и даже WB_{12} [100]. Для определения и описания образцов полученных материалов были использованы различные экспериментальные методы [83,103,105].

Фактически этот высший борид вольфрама с неизвестной кристаллической структурой сделал систему W-B очень популярной для всесторонних исследований.

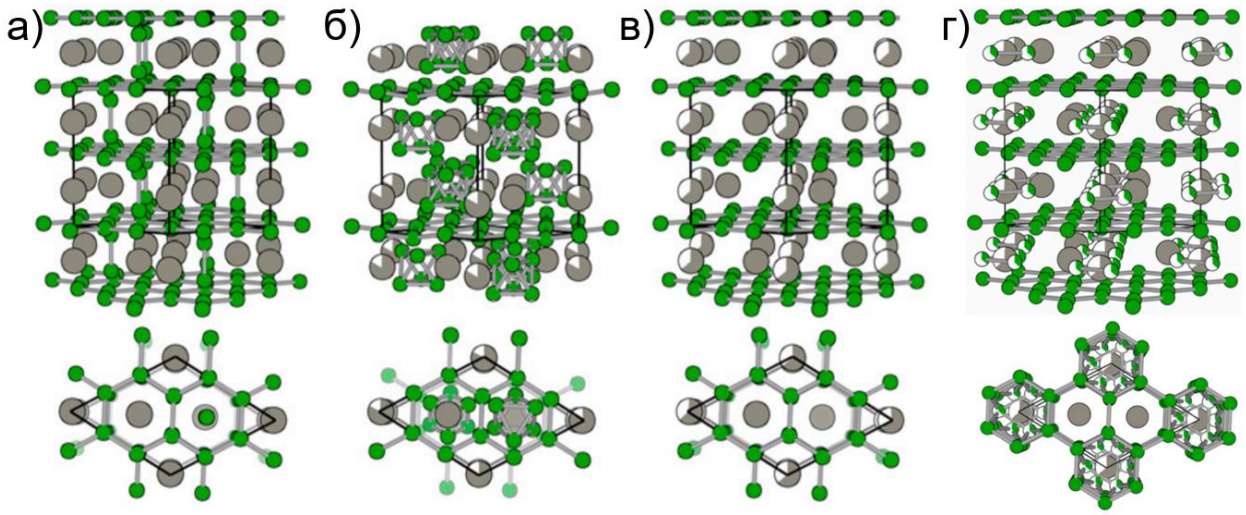


Рис. 1-4. Предлагаемые структурные модели а) Романса (Romans) и Круга (Krug) [103], б) Новотны (Nowotny) и др. [104], в) Лундстрома (Lundström) и др. [105] и Цейрингера (Zeiringer) и др. [106], г) Леха (Lech) и др. [83] для неизвестного высшего борида вольфрама.

В 1966 была предложена первая структурная модель этого соединения Романсом (Romans) и Кругом (Krug) [103] (см. Рис. 1-4а) с помощью измеренных авторами данных рентгеновской дифракции, на основе которых было проведено уточнение структуры. Так, было предложено, что высший борид вольфрама имеет состав WB_4 и гексагональную структуру (пространственная группа симметрии $P6_3/mmc$), аналогичную WB_3, где в вакансионных полостях металлического слоя располагаются димеры бора (борные гантели, см. Рис. 1-4а). Другое исследование, проведённое Новотны (Nowotny) и др. [104], показало, что соединение должно иметь состав $W_{2-x}B_9$. При этом атом вольфрама, занимающий положение Уайкоффа 2*c*, должен иметь частичную заселённость. Таким образом, в работе Новотны (Nowotny) и др. [104] впервые была введена частичная заселённость положений вольфрама, что

говорит о разупорядоченной кристаллической структуре синтезированного материала. Атомы бора, расположенные в плоскости вольфрама, образуют треугольные антипризмы (см. Рис. 1-4б), находящиеся в тех же местах, где находятся димеры бора согласно модели Романса (Romans) и Круга (Krug) [103]. Кроме того, в этой модели отсутствует гексагональный слой бора между слоями металла (см. Рис. 1-4б). Структурная модель Лундстрома (Lundström) и др. [105] имеет состав $W_{1-x}B_3$ и изображена на Рис. 1-4в. Данная структурная модель является самой простой и состоит из гексагональных графеноподобных слоёв бора, чередующихся с слоями вольфрама (структурный тип MoB_3), при этом атомы вольфрама имеют частичную заселённость, что и приводит к увеличению содержания бора. Аналогичная структурная модель была независимо предложена и исследована Цейрингером (Zeiringer) и др. [106]. В 2015 году Лех (Lech) и др. [83] предложили, что неизвестный борид вольфрама является промежуточной фазой со структурой между WB_2 и WB_{12} [83] и имеет состав $WB_{4,2}$. Такая модель была предложена на основе анализа ранее известных структурных моделей [103,104,100,105,106] и полученных данных о дифракции нейтронов. Тепловые нейтроны взаимодействуют с атомными ядрами и имеют очень высокое сечение рассеяния для изотопа ^{11}B. Эта ситуация противоположна ситуации с дифракцией рентгеновских лучей (см. выше), где рассеяние происходит на электронных облаках, и, таким образом, на дифрактограмме хорошо видны будут атомы с большим количеством электронов, т.е. атомы вольфрама. Полученная таким образом модель имеет тот же структурный мотив, что и модель Лундстрома (Lundström) и др. [105] или Цейрингера (Zeiringer) и др. [106], но атомы вольфрама в позиции Уайкоффа 2*b* частично заняты треугольными кластерами бора (см. Рис. 1-4г). В данной модели и атомы вольфрама, и треугольные кластеры бора имеют частичную заселённость, что вносит еще большую разупорядоченность в кристаллическую структуру. Важно

отметить, что все борные кластеры внутри слоя имеют одинаковую взаимную ориентацию, в то время как в соседнем слое ориентация всех треугольных кластеров меняется, см. Рис. 1-4г. Образованные треугольные кластеры бора вместе с шестиугольниками из графеноподобных слоёв образуют кубооктаэдры бора [83], которые должны отвечать за высокие механические характеристики этого материала [83].

В работе Гу (Gu) и др. [48] было предположено, что данное соединение (предположительно WB_4) может быть сверхтвёрдым. Твёрдость высшего борида вольфрама была измерена экспериментально и рассчитана теоретически, в предположении, что это WB_4. Было определено, что твёрдость по Виккерсу превышает 40 ГПа [50,107] и даже достигает 57,3±1,9 ГПа при добавлении хрома (при нагрузке на индентор 0,49 Н) [98]. Как было показано позже в работе Ченг (Cheng) и др. [108], экспериментально синтезированный и исследованный материал имел состав WB_{3+x}, и не являлся чистым тетраборидом вольфрама.

Чтобы преодолеть возникающие трудности в определении структурных параметров, составов и физических свойств наиболее перспективных соединений, которые могут быть получены в системах боридов переходных металлов, необходимо проводить дополнительные теоретические исследования с использованием методов компьютерного моделирования. Так, в диссертационном исследовании (см. Главу 3) была разработана новая структурная модель высшего борида вольфрама с использованием методов глобальной оптимизации, которая является обобщением более ранних моделей. Она согласуется с проведёнными в диссертации экспериментальными исследованиями и объясняет высокие механические характеристики полученного сверхтвёрдого материала.

1.1.4. Бориды молибдена

Бориды молибдена, как и бориды вольфрама, особенно интересны ввиду их потенциальной сверхтвёрдости. Начиная с 1940-х годов сообщалось об экспериментальном получении многочисленных соединений, но точный химический состав и кристаллическая структура некоторых из них до сих пор остаются неизвестными [75,109,110,102,104,111]. Как отмечалось ранее, одной из основных экспериментальных методик для определения состава и кристаллической структуры является рентгеноструктурный анализ, в котором возникают трудности определения положений легких атомов бора в соединениях с переходными металлами.

В предыдущих работах [45,46] проводилось сравнение термодинамической стабильности кристаллических структур путём расчёта их энергий образования. Такие подходы позволяют не только интерпретировать экспериментальные результаты, но и предсказывать возможные условия для синтеза новых соединений. Так, в работе Лианга (Liang) и др. [46], были рассчитаны энергии образования экспериментально обнаруженной и гипотетической (теоретической) кристаллических структур. Кроме того, было показано, что стабильность соединений и их твёрдость уменьшаются от менее плотных *hP*16-MoB_3 и *hR*18-MoB_2 к более плотным *hP*20-MoB_4 и *hR*21-Mo_2B_5 соответственно. Из полученных результатов также следует, что ранее синтезированные и исследованные *hP*20-MoB_4 (*hP*3-MoB_2) и *hR*21-Mo_2B_5 на самом деле являются *hP*16-MoB_3 и *hR*18-MoB_2 соответственно.

В работе Жанга (Zhang) и др. [45] был использован эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX для поиска новых соединений в системе Mo-B. В работе было показано, что предложенные ранее модели ромбоэдрической фазы Mo_2B_5 и MoB_4 являются нестабильными. Стабильными оказались две гексагональные

структуры с симметрией $P6_3/mmc$. Кроме того, была предсказана новая стабильная модификация MoB_3 с симметрией $R\bar{3}m$, которая ранее не была известна экспериментально. Согласно полученным расчётным данным, эта структура потенциально может быть синтезирована при высоких температурах. Наибольшей твёрдостью по Виккерсу при этом обладает новое соединение MoB_3, H_v = 31,8 ГПа [45]. Однако проведённый эволюционный поиск был ограничен ручным выбором конкретных химических составов (не использовался модуль поиска переменного состава), что снижает точность в определении состава искомого соединения.

Недавнее теоретическое и экспериментальное исследование структуры и физических свойств высших боридов молибдена, проведённое Тангом (Tang) и др. [112], свидетельствует о решении неопределённостей в расшифровке кристаллической структуры соединений MoB_4, $Mo_{1-x}B_3$ и MoB_3. Для этого ими был проведён синтез образцов большого размера под давлением до 15 ГПа. Рентгеноструктурный анализ полученных монокристаллов показал, что высший борид молибдена имеет состав $Mo_{0,757}B_3$ и пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$. При этом часть атомов молибдена в позиции Уайкоффа 2b имеют заселённость 0,514. Изображения ПЭМ позволили наблюдать ближний порядок в расположении вакансионных дефектов атомов молибдена в плоскости (010). Кроме того была измерена критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных образцов, которая оказалась равной ~2,4 К [112]. Данное исследование дало ценную информацию о кристаллической структуре высшего борида молибдена, которая согласуется с нашими независимыми исследованиями, отражёнными в разделе 4.3.

1.1.5. Бориды гафния и циркония

Среди БПМ, бориды гафния известны как компоненты конструкционных керамик сверхвысоких температур [113–115]. Кроме хорошо известного соединения *P*6/*mmm*-HfB_2, экспериментально при высоких температурах были синтезированы еще две структуры, а именно *Pnma*-HfB [113] и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12} [113,116]. Также известно, что HfB стабилен в диапазоне температур от 1473 до 2273 K, а HfB_{12} от 1873 до 2373 K [117,118]. В нескольких экспериментальных и теоретических исследованиях [113,114] утверждается, что HfB имеет пространственную группу симметрии $Fm\bar{3}m$. Однако другие теоретические исследования утверждают, что HfB имеет группу симметрии *Pnma* [119–121]. Кроме того, теоретически были предсказаны другие структуры такие, как *I*4/*mcm*-Hf_2B [114], *Cmcm*-HfB [122], $P\bar{6}m2$ -HfB [122], $R\bar{3}m$ -HfB [122], *Immm*-Hf_3B_4 [123], *Cm*/2-HfB_3 [124] и *Cmcm*-HfB_4 [125,126]. Несмотря на то, что стабильность и данные о кристаллической структуре боридов гафния обсуждались в течение многих десятилетий, комплексное исследование их термодинамической стабильности до сих пор не было проведено.

Большинство боридов гафния имеют высокую твёрдость по Виккерсу (~30 ГПа), высокую температуру плавления (> 3200 K), высокую коррозионную стойкость [118,127]. Механические свойства боридов гафния широко исследованы [114,124–126,128,129], что позволяет сделать вывод о прямой зависимости механических свойств от концентрации бора. В Табл. 1-1 сведены данные о твёрдости по Виккерсу боридов гафния, полученные экспериментально и теоретически [118,130,127,117,124].

Табл. 1-1. Известные синтезированные и предсказанные бориды гафния и их твёрдость по Виккерсу. Данные взяты из работ [118,130,127,117,124]

Соединение	Группа симметрии	Твёрдость, ГПа
HB_2	*P6/mmm*	31,5-45,5
HB	$Fm\bar{3}m$	12,4
HB_{12}	$Fm\bar{3}m$	34,7
HfB_3	*C2/m*	40,8
H_2B	*I4/mcm*	10,2
HB_4	$P6_3/mmc$	22
HB_4	*Cmcm*	45,7

Было обнаружено, что у боридов гафния с большим содержанием бора (HfB_2, HfB_3, HfB_4 и HfB_{12}) наблюдается высокая прочность и высокая твёрдость [125]. Так, наибольшей твёрдостью из экспериментально известных соединений обладает HfB_2 [131]. Другие соединения (HfB_3 [124] и HfB_4 [125]), представленные в Табл. 1-1, потенциально являются сверхтвёрдыми материалами поскольку имеют очень высокую теоретическую твёрдость по Виккерсу (> 40 ГПа).

В некоторых работах отмечается, что содержание бора не является единственным фактором, влияющим на механические свойства материала. Структурные мотивы подрешётки бора в соединении БПМ также могут оказывать существенное влияние [132–134] на твёрдость соединения.

Вместе с боридами гафния бориды циркония также являются одними из наиболее распространённых материалов, применяемых в различных областях промышленности, где существует необходимость использования сверхтвёрдых материалов. В Табл. 1-2 приведены соединения боридов циркония, полученные экспериментально и теоретически [135–142] и их твёрдость по Виккерсу. Экспериментально синтезированными боридами циркония являются ZrB_2, ZrB и ZrB_{12} [143–145] (отмечены * в Табл. 1-2), а их физические свойства и стабильность теоретически хорошо исследованы [141,142,146,147]. Наиболее известным соединением является

ZrB_2. Это соединение чаще всего встречается во время синтеза других соединений на основе боридов циркония как в лабораторных условиях, так и в природе. ZrB и ZrB_{12} имеют кубическую гранецентрированную структуру (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$), но, тем не менее, значительно различаются по твёрдости.

Табл. 1-2. Известные соединения боридов циркония и их твёрдость по Виккерсу. Данные взяты из работ [135–142]

Соединение	Группа симметрии	Твёрдость, ГПа
*ZrB_2	*P6/mmm*	30
*ZrB	$Fm\bar{3}m$	11
*ZrB_{12}	$Fm\bar{3}m$	29
Zr_2B_3	*Pmmm*	7,9
Zr_3B_2	*Cmmm*	7,3
ZrB_4	*Cmcm*	42,8
ZrB_4	*Amm*2	42,6

*экспериментально синтезированные бориды циркония

Так, в теоретической работе Ли (Li) и др. [142] была исследована стабильность боридов циркония при различных давлениях, с использованием метода глобальной оптимизации USPEX. Проведённые расчёты показали, что ZrB_2 является стабильным во всем диапазоне исследованных давлений от 0 до 50 ГПа. Кроме того, ZrB_2 является одним из самых твёрдых боридов циркония с твёрдостью ~30 ГПа и имеет большую температуру плавления 3519 K [131,135,148]. Твёрдость ZrB_{12} сравнима с ZrB_2, а твёрдость ZrB намного ниже и равна 11 ГПа. В экспериментах было показано, что ZrB стабилен в интервале температур от 1073 до 1523 K, в то время как ZrB_{12} стабилен в диапазоне от 1073 до 1983 K. Также в экспериментах наблюдается образование ZrB_{12} при комнатной температуре, если провести охлаждение смеси специальным образом, как описано в работах [135,142].

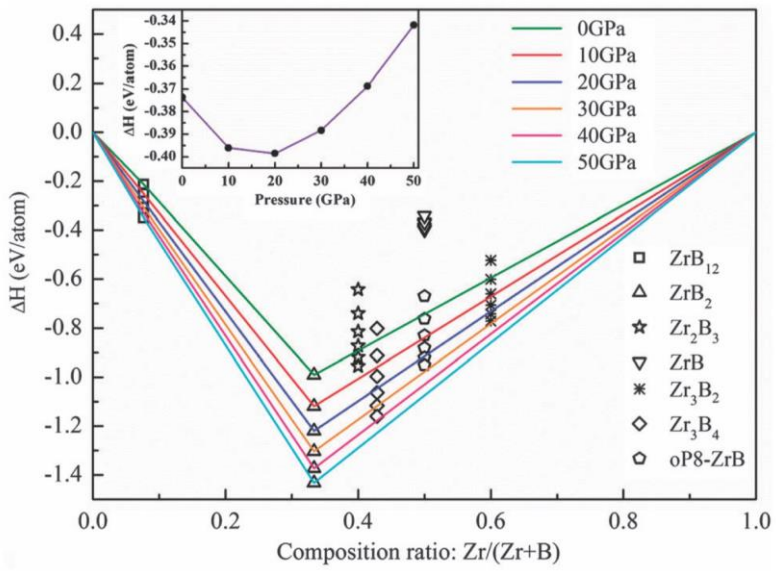


Рис. 1-5. Зависимость энтальпии образования боридов циркония от состава для давлений от 0 до 50 ГПа [142].

Другие соединения боридов циркония, такие как Zr_2B_3, Zr_3B_2, ZrB_4 экспериментально не были получены, но были предсказаны эволюционными методами, такими как USPEX и CALYPSO в работах [142] и [140] соответственно. Твёрдость Zr_2B_3 значительно меньше твёрдости ZrB_2 (см. Табл. 1-2). А в случае ZrB_4, твёрдость по Виккерсу равна 42,8 ГПа. Таким образом, данные соединения потенциально могут быть сверхтвёрдыми. В работах [140,142] отмечается, что эти соединения могут быть получены только при очень высоких давлениях. Однако применение высоких давлений для синтеза сверхтвёрдых материалов приводит к усложнению всего процесса и увеличению стоимости производства, что может отрицательно сказаться на их практическом применении.

1.2. Сверхпроводящие материалы

Создание новых сверхпроводников с критической температурой (T_C), близкой к комнатной, позволит значительно расширить сферу использования супер-магнитов на их основе: медицинские технологии, поезда на магнитном подвисании (MAGLEV), циклотроны и пр. Кроме того, новый класс ВТСП позволит эффективно передавать электричество на дальние расстояния без тепловых потерь и увеличит эффективность существующих электрических приборов. Поэтому поиск и исследование новых ВТСП является одной из важнейших проблем в современном материаловедении.

Эволюция сверхпроводящих материалов с 1900 года наглядно продемонстрирована на Рис. 1-6.

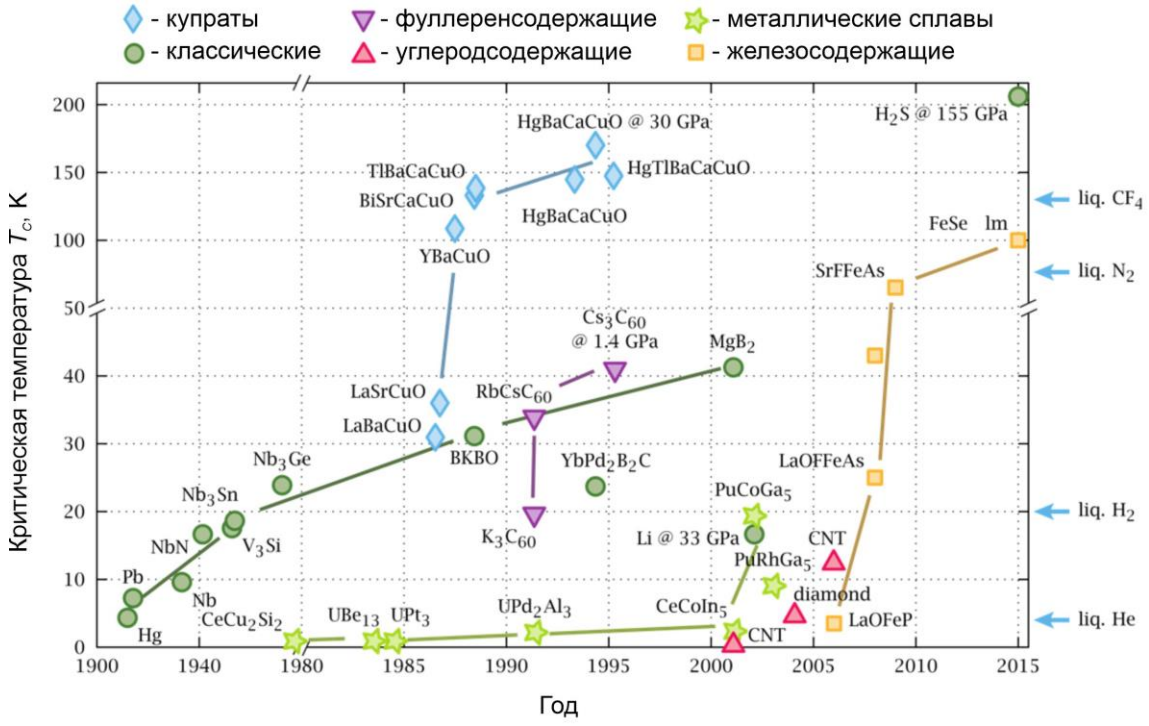


Рис. 1-6. История открытия различных сверхпроводящих материалов и их T_C.

Одним их первых ВТСП был диборид магния MgB_2, синтезированный еще в 1953 году [149]. Диборид магния представляет собой слоистую

структуру типа AlB_2, где чередуются гексагональные слои бора и магния, см. см. Рис. 1-7а. На момент синтеза этого материала о его сверхпроводящих свойствах ничего не было известно. Они были обнаружены и детально исследовали лишь в 2001 году [150] (см. Рис. 1-7б). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составила 39 K, что является наибольшим значением среди классических сверхпроводников (от англ. *conventional superconductors*), см. зеленую кривую на Рис. 1-6.

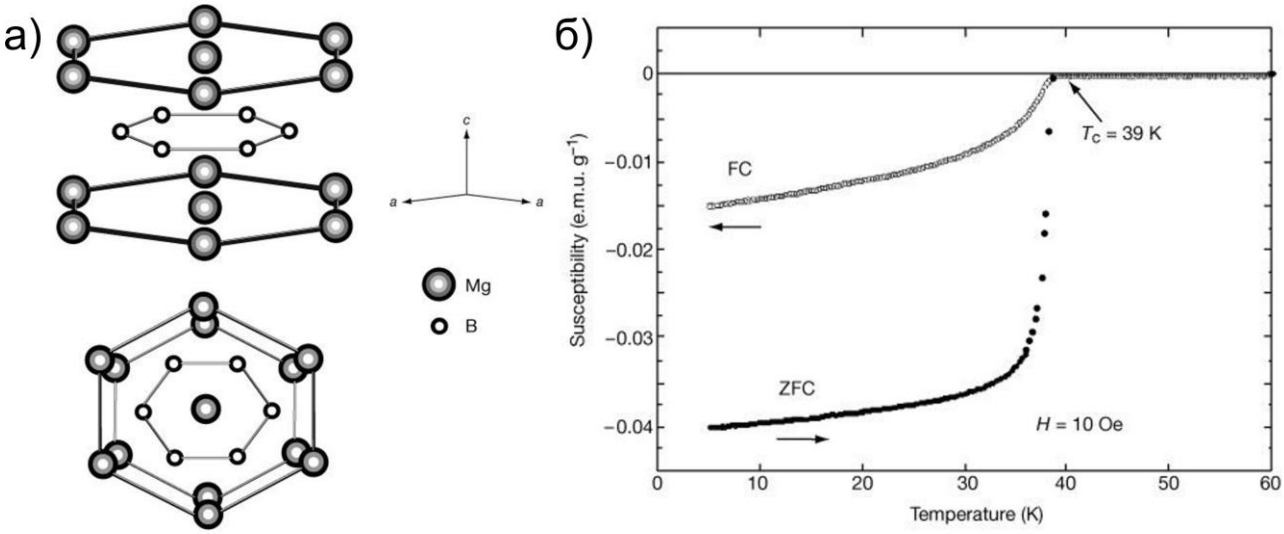


Рис. 1-7. а) Кристаллическая структура диборида магния; б) зависимость магнитной восприимчивости от температуры, показывающая температуру перехода в сверхпроводящее состояние в 39 K [150].

Электронная структура диборида магния необычна, т.к. на уровне Ферми находятся два типа электронов, и их поведение сильно отличается друг от друга. Один из них (σ) вносит больший вклад в сверхпроводимость, чем другой (π). Данный факт находился в разногласии с теорией сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (Bardeen-Cooper-Schrieffer), согласно которой все электроны должны взаимодействовать одинаково. Понимание электронных свойств диборида магния появилось благодаря детальному моделированию его двухзонной электронной структуры. В 2001 году было показано, что MgB_2 проявляет

сверхпроводящие свойства больше как металлический сверхпроводник [151].

1.2.1. Купраты

В 1986 году было сделано открытие, определившее направление всех дальнейших исследований в области сверхпроводников – Беднорц (Bednorz) и Мюллер (Müller) открыли высокотемпературный нестехиометричный купрат $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [152] (см. голубую линию на Рис. 1-6). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла 35 K. Через год, в 1987 году Беднорц (Bednorz) и Мюллер (Müller) были удостоены Нобелевской премии по физике за открытие этого соединения.

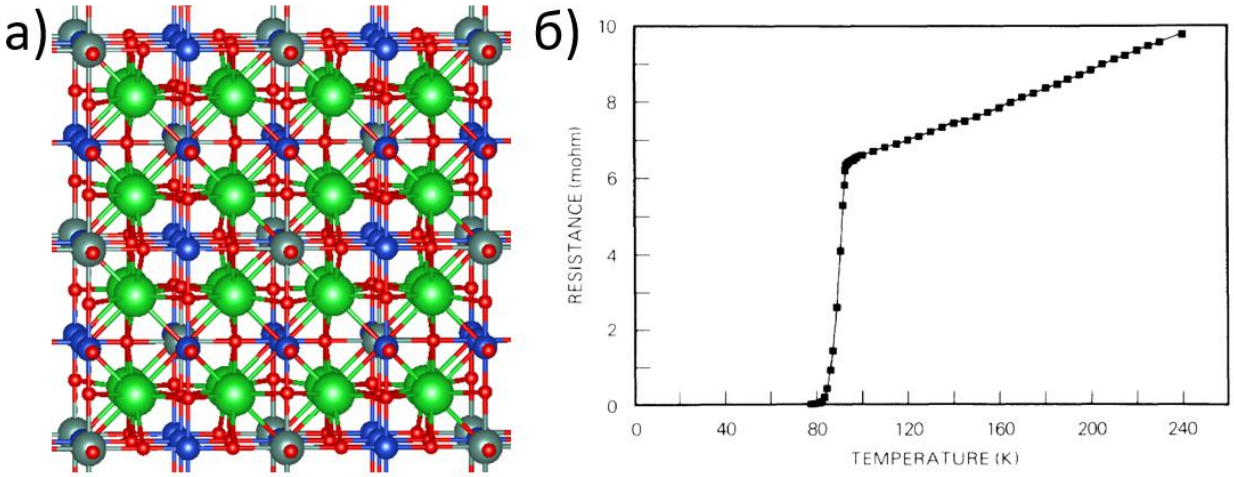


Рис. 1-8. а) Кристаллическая структура YBCO и б) зависимость удельного сопротивления от температуры [153].

С этого момента началось активное исследование сверхпроводников на основе купратов. Купраты – слоистые материалы, в которых сверхпроводимость возникает в слое CuO_2, находящимся между слоями других элементов. На Рис. 1-8 представлены соответственно кристаллическая структура $(Y_{1-x}Ba_x)CuO_{4-\delta}$ (YBCO) и зависимость сопротивления от температуры, где T_C = 93 K [153]. С 1986 по 2008 годы было открыто большое количество купратов, которые обладали критической температурой ~100 K. Рекордной сверхпроводимостью до

2014 года обладало соединение с формулой $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ с T_C ~ 138 K [154]. При увеличении давления T_C также увеличивалась до 164 K [155]. Недостатками таких материалов являются всё еще низкая для промышленного использования T_C, высокая стоимость и недостаточная механическая прочность.

Также следует отметить, что до сих пор не существует единой теории, которая смогла бы объяснить и описать феномен сверхпроводимости в купратах, что затрудняет теоретический поиск новых материалов в данной области. В настоящее время теория сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (Bardeen-Cooper-Schrieffer) достаточно хорошо подходит для описания свойств классических сверхпроводников. Из теории БКШ следует, что материал является хорошим сверхпроводником, если выполняются три условия: наличие высокочастотных фононов в спектре, сильное ЭФВ и высокая плотность электронных состояний на уровне Ферми. Всем перечисленным условиям удовлетворяет металлический водород. Предсказанная критическая температура металлического водорода лежит в диапазоне от 200 до 400 K [156], но его образование возможно только при очень высоких давлениях (495 ГПа [157], 425 ГПа [158]).

1.2.2. Металлический водород и гидрид серы

В 2004 году Ашкрофтом (Ashcroft) [159] была высказана идея, что богатые водородом гидриды могут становиться металлами при значительно более низких давлениях, и, более того, являться сверхпроводниками. Основываясь на предложенной идее учёные начали изучать возможность насыщения водородом химических соединений различных элементов, а также искать сверхпроводимость в высших гидридах соединений (см. обзор [160]).

Среди всех гидридов, которые были предложены теоретически, отдельного внимания требует гидрид серы. При нормальных условиях гидрид серы (сероводород) является газом с неприятным запахом. Но в 2014 году с помощью эволюционного алгоритма USPEX было показано [18], что при увеличении давления более 100 ГПа H_2S разлагается на S и H_3S. Соединение H_3S образуется в виде фазы с пространственной группой симметрии *Cccm*. При увеличении давления до 110 ГПа соединение переходит в тригональную металлическую *R3m*-H_3S (см. Рис. 1-9а), а при дальнейшем увеличении давления до 145 ГПа в кубическую $Im\bar{3}m$-H_3S [18] (см. Рис. 1-9а). Было рассчитано, что соединение $Im\bar{3}m$ -H_3S является сверхпроводником с рекордной критической температурой в диапазоне от 190 до 204 K при давлении 200 ГПа [18].

В 2015 году появилась независимая экспериментальная работа, выполненная в группе Михаила Еремца [19], которая подтвердила существование сверхпроводящей фазы гидрида серы с T_C равной 203 K при 155 ГПа (см. Рис. 1-9б). Кроме того, была получена зависимость температуры от давления [19]: вблизи 100 ГПа (когда H_2S становится металлом) T_C не превышает 10 K, далее с ростом давления она линейно увеличивается до рекордного значения 203 K, и далее начинает медленно уменьшаться [19].

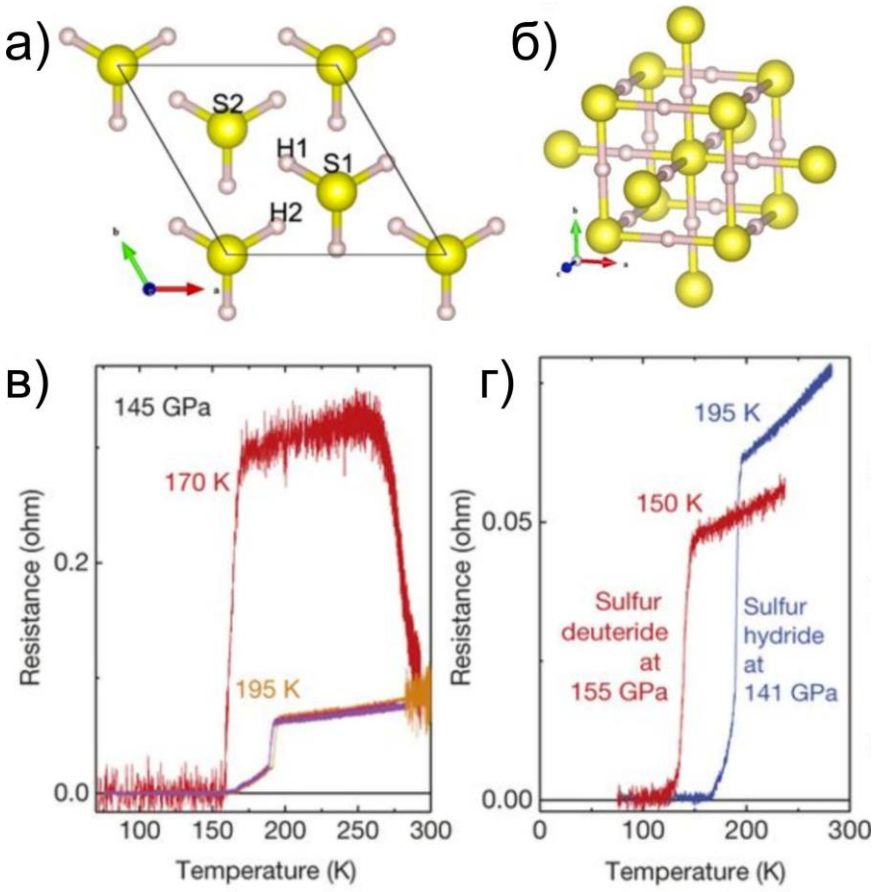


Рис. 1-9. Кристаллическая структура а) $R3m$-H_3S и б) $Im\bar{3}m$ -H_3S из работы [18]. Изменение сопротивления от температуры для в) $Im\bar{3}m$-H_3S при давлении 145 ГПа и г) гидрида и дейтерида серы при 141 и 155 ГПа, соответственно [19].

В другой работе [161] было показано, что экспериментально синтезированная сверхпроводящая фаза совпадает с теоретически предсказанной $Im\bar{3}m$-H_3S [161]. Кроме H_3S были предсказаны и другие соединения H_3S_2, H_2S_3, H_4S_3, HS_2, HS, которые являются стабильными при более низких давлениях от 25 до 113 ГПа [162], при этом T_C всех фаз не превышает 10 K. Нелинейный характер зависимости критической температуры от давления в этих структурах можно объяснить наличием в них метастабильных фаз Магнели, которые являются промежуточными между H_2S и H_3S [163]. Существование одной из таких структур, H_5S_2, было экспериментально подтверждено [164].

1.2.3. Гидриды лантана

Несмотря на большое количество работ посвященных поиску и исследованию новых ВТСП на основе гидридов различных элементов [20,25–28,160,165–175], экспериментально подтвердить удалось лишь несколько структур. Недавняя теоретическая работа по предсказанию новых ВТСП в системах La-H и Y-H [175] под давлением показала, что LaH_{10} и YH_{10} при давлении 300 ГПа могут обладать сверхпроводимостью при комнатных температурах 286-326 K. Согласно этому исследованию LaH_{10} при давлениях ниже 200 ГПа является термодинамически стабильным в виде полиморфной модификации с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$, а при более высоких давлениях переходит в $Fm\bar{3}m$ модификацию, см. Рис. 1-10а. В эксперименте, проведённом Гебалле (Geballe) и др. [20] фаза $R\bar{3}m$-LaH_{10} была найдена при давлении ≤ 160-170 ГПа, в то время как её полиморфная модификация $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} была получена при более высоких давлениях [20].

Экспериментальное наблюдение резкого падения удельного сопротивления в образцах LaH_{10} было первым подтверждением сверхпроводимости в таких системах [21,22], см. Рис. 1-10б. Позже было показано, что измерения, проводимые на различных образцах, показали не один сверхпроводящий переход при T_C = 250 K, а серию сверхпроводящих переходов при T_C равной 70 и 112 K [21], 210-215 K [21], 244-250 K [21,22] и 260-280 K [22].

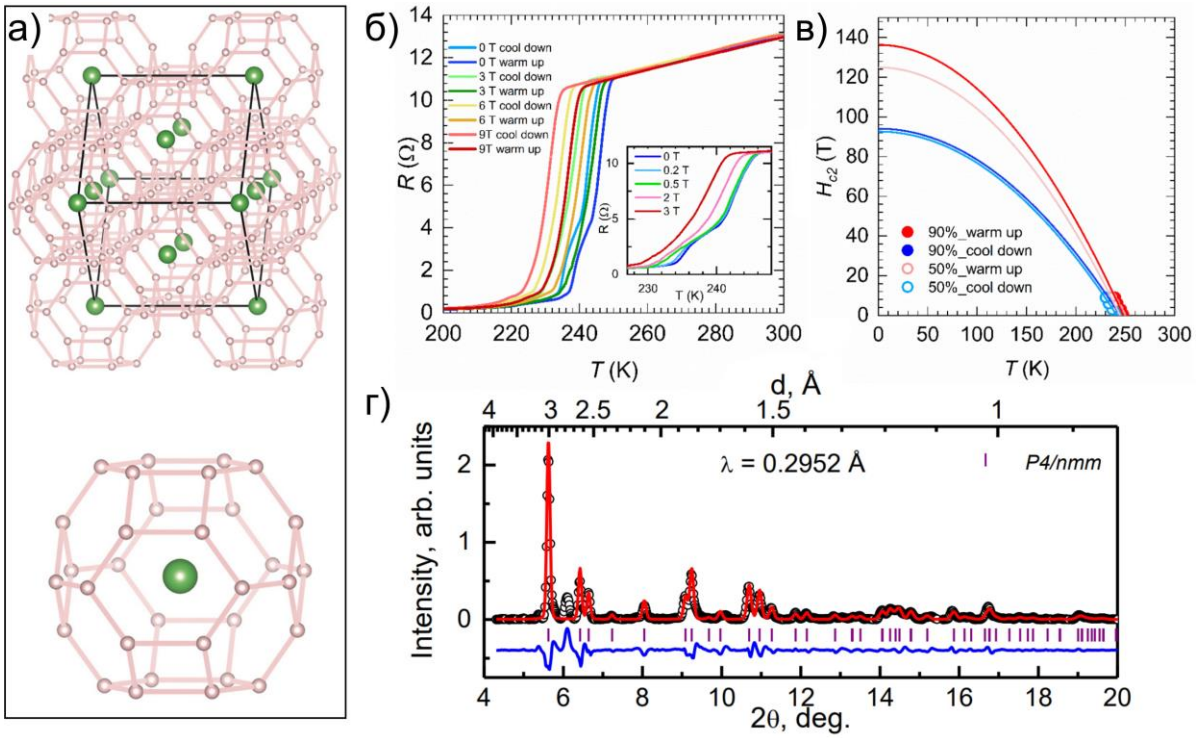


Рис. 1-10. а) Кристаллическая структура предсказанного в работе [175] и синтезированного декагидрида лантана в работе [20]. Зависимость б) удельного сопротивления от температуры при магнитных полях до 9 Т и в) критического магнитного поля от температуры [21]. г) Дифрактограмма сверхпроводящей фазы с предположительной структурой, соответствующей LaH_{11} [21].

Различия между полученными данными в значениях T_C могут быть связаны с присутствием гидридов лантана других составов, имеющих кристаллические структуры, отличные от LaH_{10} в получаемых образцах. Например, сверхпроводящий переход с T_C ~ 215 K [21] предположительно объясняется наличием нового соединения со структурой $P4/nmm$ - $LaD(H)_{11}$, предсказанной в работе [176]. В тоже время, согласно работе [21], рассчитанная T_C для $P4/nmm$-LaH_{11} намного ниже, чем 215 K. Таким образом, даже в одной сверхпроводящей системе под давлением существует большое количество проблем, которые затрудняют уверенно трактовать полученные экспериментальные данные. В данной

диссертационной работе были использованы теоретические методы глобальной оптимизации для решения этой проблемы. Результаты исследования описываются в Главе 6 (см. раздел 6.3).

1.2.4. Гидриды урана

Единственным стабильным гидридом урана при нормальных условиях является тригидрид урана UH_3, который проявляет чрезвычайную токсичность, спонтанно возгорается на воздухе [177] и реагирует с водой [178]. Основная область использование гидрида урана – это разделение изотопов водорода [179]. Впервые гидриды урана были синтезированы Дриггсом (Driggs) в 1931 году [180] путём нагрева металлического урана в атмосфере водорода. Состав полученного соединения был идентифицирован как UH_4. Позже состав был определен более точно как UH_3 [181]: эта фаза известна как β-UH_3. Если нагревать металлический уран в атмосфере водорода до сравнительно низких температур, то будет происходить образование метастабильной фазы α-UH_3, которая претерпевает фазовый переход в β-UH_3 при температуре выше 523 K. Кристаллическая структура α-UH_3 имеет структурный тип Cr_3Si (также известный как A15 или β-W). Структура β-UH_3 является более сложной и состоит из подрешётки урана со структурным типом β-W, где атомы водорода разупорядочено находятся в деформированных тетраэдрических полостях [182,183]. Помимо тригидрида урана также существуют молекулы гидридов урана с формулами UH, UH_2, UH_4, UH_3, U_2H_2, и U_2H_4 [184].

Кроме того, гидриды урана могут обладать необычными электронными свойствами (сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма [185–187]), они также являются потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками.

1.2.5. Гидриды тория

Торий является слабо радиоактивным элементом, наиболее стабильный его изотоп ^{232}Th имеет период полураспада 14 миллиардов лет. Также торий относится к ряду актиноидов, но его физические и химические свойства главным образом определяются $6d$ электронами, подобно переходным металлам Ti, Hf, или Zr [188]. Кристалл тория имеет ГЦК структуру с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ в отличие от других элементов актиноидной группы [189]. Он является условно слабым сверхпроводником I-типа (фонон-опосредованный механизм) с T_C = 1,374 K [189,190] и критическим магнитным полем H_C = 15,92 мТ [191,189]. Теоретические предсказания электрон-фононного механизма спаривания согласуются с экспериментальными данными [192–194].

Известно, что при взаимодействии с водородом торий образует гидриды ThH_2 и Th_4H_{15}. Богатый водородом Th_4H_{15} является единственным гидридом, обладающим сверхпроводящими свойствами с T_C = 7,5–8 K [195,196] при нормальных условиях. Оба гидрида (ThH_2 и Th_4H_{15}) химически активны и чувствительны к воздуху и влажности [197]. Термодинамическая стабильность и электронные свойства были теоретически исследованы в работах [198,199]. Исследование сверхпроводящих свойств в гидридах и дейтеридах тория с соотношениями атомов Th:H(D) = 1:3.6-3.65 показали отсутствие изотопного эффекта [200], что связано либо с преобладанием ангармонического вклада, либо с нефононным механизмом спаривания.

Химия актиноидов и их соединений является относительно непопулярной темой для исследования вследствие трудностей работы с ними, но в соединениях на основе лантаноидов можно найти много потенциально интересных материалов. Кроме того, как говорилось ранее, недавние экспериментальные и теоретические исследования высших

гидридов металлов показали, что они являются потенциальными ВТСП при высоких давлениях [18,26,175,201–207]. Предполагается, что гидриды тория под давлением также будут обладать высокотемпературной сверхпроводимостью. В Главе 5 диссертационного исследования описываются результаты компьютерного моделирования новых структур гидридов тория, результаты исследования их физических свойств, а также экспериментального синтеза предсказанных соединений и измерения сверхпроводящих характеристик.

1.2.6. Гидриды железа

С 1970х годов [208] началось теоретическое и экспериментальное изучение гидридов железа. Гидриды железа интересовали исследователей как элементы, входящие в состав земной коры. Известно, что вещество земной коры, находится под давлением ~350 ГПа, но его химический состав недостаточно изучен.

В данной диссертации система Fe-H рассматривается с точки зрения проявления сверхпроводящих свойств. Важно, что при нормальных условиях не существует стабильных гидридов железа, однако водород способен растворяться в железе в большом диапазоне давлений и температур [209,210]. При низких температурах методами инфракрасной спектроскопии было обнаружено образование молекул FeH, FeH_2, Fe_2H_4 и молекулярных комплексов $FeH_2(H_2)_2$, $FeH{\cdot}H_2$ и $FeH_2(H_2)_3$ в инертной газовой матрице [211–213].

Кристаллический гидрид железа FeH был единственным известным соединением железа и водорода, пока в 2012 году, с помощью эволюционного алгоритма USPEX не была детально исследована система Fe-H в присутствии внешнего гидростатического давления [214]. С помощью алгоритма поиска структур фиксированного состава были предсказаны новые соединения FeH, FeH_2, FeH_3, FeH_4 и исследована их

стабильность. В работе [214] показано, что гидриды FeH_3, FeH_4 стабильны при давлении 100 ГПа, а FeH_2 стабилен при более низких давлениях.

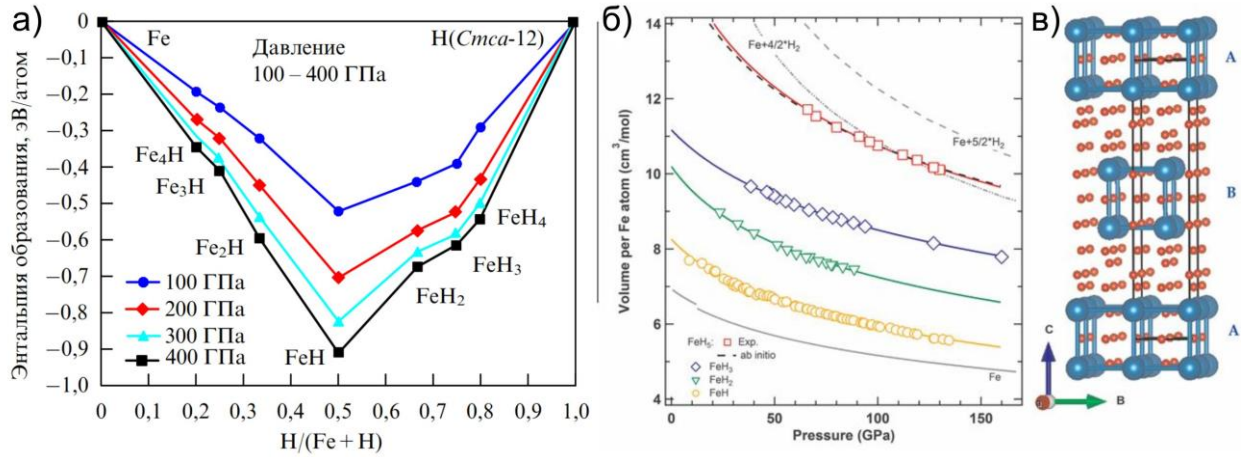


Рис. 1-11. а) Фазовая диаграмма в координатах энтальпия образования – состав в системе Fe-H [214]; б) уравнения состояния для синтезированных FeH, FeH_2, FeH_3 в работе [215] и FeH_5 в работе [167]; в) кристаллическая структура FeH_5 из работы [167].

Через два года, в 2014 году, был экспериментально получен ранее предсказанный гидрид FeH_3 при давлении 86 ГПа [215]. Кроме синтезированного гидрида FeH_3 было получено новое соединение с составом близким к $FeH_{\sim 2}$, но его кристаллическая структура и точное расположение атомов водорода не были определены. Еще один высший гидрид, пентагидрид железа FeH_5, был экспериментально синтезирован в 2017 году [167], но в работе не обсуждались его сверхпроводящие свойства. Эти экспериментальные исследования новых гидридов железа под давлением [215,167] вызвали интерес к их сверхпроводящим свойствам. Так, в теоретической работе [168] были проведены исследования сверхпроводящих свойств FeH_5, где T_C составила 51 K при давлении 130 ГПа [168].

Комплексное исследование фазовой диаграммы гидридов железа под давлением и расчёт их электронных и сверхпроводящих свойств представлен в Главе 6 данной диссертационной работы.

1.2.7. Другие сверхпроводящих гидриды

В настоящие момент проведено большое количество как теоретических, так и экспериментальных исследований новых бинарных соединений на основе гидридов переходных металлов. Наиболее известные данные о синтезированных и предсказанных СП гидридах приведены в Табл. 1-3. Эти данные затем использовались для построения карты распределения СП свойств по ПСХЭ им. Д.И. Менделеева, описанной в Главе 7.

Табл. 1-3. Предсказанные или синтезированные гидриды металлов под давлением с наибольшим значением критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Гидрид (Давление, ГПа)	max T_C, K	Гидрид (Давление, ГПа)	max T_C, K	Гидрид (Давление, ГПа)	max T_C, K
H_{solid} (500)	217 [216]	TcH_2 (200)	11 [217]	BiH_5 (300)	119 [160]
LiH_6 (150)	38 [160]	FeH_5 (150)	52 [168]	H_3S (155)	203 [160]
KH_6 (166)	70 [160]	RuH_3 (100)	3.6 [218]	H_3Se (200)	116 [160]
BeH_2 (400)	62 [160]	OsH (100)	2.1 [219]	H_4Te (200)	99 [160]
MgH_6 (300)	260 [220]	CoH_3	0 [221]	H_4Po (300)	47 [222]
CaH_6 (150)	235 [160]	RhH	0 [223]	H_2Cl (450)	45 [160]
BaH_6 (100)	38 [160]	PdH (0)	9 [224]	H_2Br (240)	12 [160]
ScH_6 (285)	130 [173]	PtH (76)	30.6 [225]	H_2I (240)	33 [160]
YH_{10} (250)	323 [175]	BH_3 (360)	125 [160]	XeH (100)	28 [226]
LaH_{10} (220)	286 [175]	AlH_5 (250)	146 [160]	CeH_9 (100)	75 [227]
AcH_{10} (200)	204 [28]	GaH_3 (160)	86 [160]	YH_6 (175)	>250 [228]
ThH_{10} (100)	221 [27]	InH_3 (200)	40 [160]	YH_6 (237)	227 [229]
TiH_2 (0)	6.7 [230]	Si_2H_6 (362)	79 [166]	PrH_9 (125)	9 [231]
ZrH (120)	10 [232]	GeH_8 (250)	90 [160]	NdH_9 (130)	4.5 [37]
HfH_2 (260)	13 [233]	SnH_4 (200)	62 [160]	ThH_9 (170)	146 [30]
VH_8 (200)	71.4 [174]	PbH_8 (230)	107 [160]	ThH_{10} (170)	161 [30]
NbH_4 (300)	38 [172]	PH_3 (207)	103 [160]	YH_9 (201)	243 [229]
TaH_6 (300)	136 [234]	AsH_8 (350)	151 [160]		
CrH_3 (81)	37.1 [235]	SbH_4 (150)	118 [160]		

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ

2.1. Теория функционала электронной плотности

2.1.1. Введение

Теория функционала электронной плотности – это метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии [236]. Метод был впервые введен Уолтэром Коном (Kohn), Пьером Хоэнбергом (Hohenberg) и Лу Чжэ Шемом (Sham) [237–239], за который Кон был удостоен Нобелевской премии по химии в 1998 г.

Данный метод применяется для расчёта электронной структуры молекул, периодических конденсированных систем [236]. Основной целью теории функционала электронной плотности является замена многоэлектронной волновой функции электронной плотностью при описании электронной подсистемы. Такая замена ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных (по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов), в то время как электронная плотность – это функция лишь трёх пространственных координат [236].

Основная суть метода заключается в том, что энергия и другие физические свойства основного состояния электронной системы однозначно определяются функционалом распределения электронной плотности. Равновесная электронная плотность определяется путем минимизации данного функционала [240]:

$$\frac{\delta E\{\rho(\vec{r})\}}{\delta \rho(\vec{r})} = 0. \qquad (2\text{-}1)$$

В большинстве случаев метод теории функционала электронной плотности используется совместно с формализмом Кона – Шэма [239], в

рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном самосогласованном потенциале V_{eff}, создаваемом остальными электронами и ядрами окружающих атомов [236]:

$$\left(\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right)\Psi_m = \varepsilon_m \Psi_m \qquad (2\text{-}2)$$

В соответствии с приближением Хартри данный эффективный потенциал определяется как сумма электростатических взаимодействий электрона со всеми другими электронами и со всеми ядрами окружающих атомов:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}, \qquad (2\text{-}3)$$

где $\rho(\vec{r}')$ – суммарная электронная и ядерная плотность системы в точке $\vec{r}'$. В данном приближении Хартри не рассматриваются корреляционные эффекты, не учитывается обменное взаимодействие, связанное с неразличимостью фермионов. Такое игнорирование обменного взаимодействия обычно приводит к большим погрешностям в определении свойств объекта, особенно в случае небольших молекул.

Недостаток приближения Хартри был частично устранен в приближении Хартри-Фока, где обменный член был явно включен в уравнения Хартри-Фока. Это привело к нелинейной завимисости уравнения Хартри-Фока относительно волновой функции Ψ_m. Это сильно затрудняло нахождение решений этих уравнений при разложении волновой функции по любым базисным функциям. Так как уже имеющиеся алгоритмы диагонализации систем линейных уравнений, которые применялись в приближении Хартри, не могли быть использованы для приближения

Хартри-Фока из-за его медленной сходимости, то он применяется обычно только для расчёта небольших систем [236].

2.1.2. Теория Хоэнберга-Кона

Основа метода, как отмечалось выше, состоит в том, что все свойства основного состояния электронной системы могут быть полностью определены ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m}^{occup} |\Psi_m(\vec{r})|^2, \tag{2-4}$$

где сумма идет по всем занятым состояниям, $\Psi_m(\vec{r})$ – волновая функция электрона [236].

В адиабатическом приближении гамильтониан рассматриваемой электронной системы, состоящей из N электронов, может быть записан следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_{i}^{N}\left(-\frac{\Delta_i}{2}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k}\frac{Z_k}{r_{ik}}. \tag{2-5}$$

Основное состояние системы определяется путем минимизации функционала энергии:

$$E[\Psi] = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}. \tag{2-6}$$

Слагаемое $\sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} = V_{ex}(r_i)$ и количество электронов N полностью определяют все свойства электронной системы в основном состоянии.

Первое положение теоремы Хоэнберга – Кона состоит в том, что электронная плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $V_{ex}(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал [236]. К данному положению следует записать ряд замечаний:

- Термин «однозначно» в данном положении означает «с точностью до не представляющей интереса аддитивной константы».
- В случае, когда основное состояние является вырожденным, положение относится к плотности $\rho(\vec{r})$ любого основного состояния. Данное положение является математически строгим.

Так как плотность $\rho(\vec{r})$ определяет как внешний потенциал $V_{ex}(\vec{r})$, так и число частиц N, то с её помощью можно получить полный гамильтониан системы $\widehat{H}$ и оператор числа частиц для данной электронной системы. Следовательно, $\rho(\vec{r})$ неявно определяет все свойства, получаемые из $\widehat{H}$, путем решения уравнения Шредингера (даже при наличии дополнительных возмущений типа воздействия внешнего электромагнитного поля).

Следует отметить два замечания к изложенному доказательству:

- Требования невырожденности легко снимается [241].
- Положение остается справедливым и в особом случае невзаимодействующих электронов [242].

Тогда функционал полной энергии может быть записан в следующем виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})\, d\vec{r}. \qquad (2\text{-}7)$$

Если провести группировку первого и второго слагаемого в выражении (2-7), то можно получить следующее выражение

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{ex}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})\, d\vec{r}, \qquad (2\text{-}8)$$

где F_{HK} – универсальный функционал Хоэнберга – Кона, вид которого не зависит ни от внешнего потенциала, ни от числа частиц [236].

Известно также, что для системы из N частиц функционал энергии

$$E[\Psi'(\vec{r})] = \langle\Psi'(\vec{r})|T|\Psi'(\vec{r})\rangle + \langle\Psi'(\vec{r})|U_{ee}|\Psi'(\vec{r})\rangle + \\ + \langle\Psi'(\vec{r})|V_{ex}|\Psi'(\vec{r})\rangle, \quad (2\text{-}9)$$

имеет минимум при $\Psi' = \Psi$, где Ψ – волновая функция основного состояния электронной системы. Рассмотрим Ψ', которая характеризует основное состояние электронной системы с другим внешним потенциалом, тогда из выражений (2-7) и (2-9) можно получить, что

$$E[\Psi'(\vec{r})] = F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int \rho'(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})\, d\vec{r} > E[\Psi(\vec{r})] = \\ = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})\, d\vec{r} \quad (2\text{-}10)$$

Если с помощью интегрирования некоторой электронной плотности $\rho'(\vec{r})$ можно получить определенное количество электронов в системе, то полная энергия, рассчитанная с использованием этой плотности, будет не меньше точного значения энергии системы в основном состоянии [236].

2.1.3. Самосогласованные уравнение Кона-Шэма

Как было показано ранее, можно установить вид функционала Хоэнберга-Кона только для невзаимодействующего газа или для системы частиц, описываемых в приближении Томаса-Ферми. Практическое значение метод приобрел только после того, как Кон и Шэм предложили подход для вычисления функционала плотности [238].

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа, чтобы минимизировать функционалы энергии (2-8) и (2-9):

$$\delta\left(E[\rho(\vec{r})] - \mu\left(\int \rho(\vec{r})\, d\vec{r} - N\right)\right) = 0 \quad (2\text{-}11)$$

где μ – неопределенный множитель Лагранжа, который можно ассоциировать с химическим потенциалом системы, определяемым следующим образом:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ex}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2\text{-}12)$$

Решение полученного уравнения (2-12) будет точным для электронной плотности основного состояния, при условии, что форма функционала F_{HK} известна. Следует отметить, что точную форму этого функционала получить крайне сложно [236].

Теперь рассмотрим случай невзаимодействующих электронов, где $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$. Выражение (2-8) может быть переписано в следующем виде:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r})\, d\vec{r}. \quad (2\text{-}13)$$

Известно, что в случае невзаимодействующих электронов, энергию и плотность основного состояния электронной системы можно найти путём вычисления собственных функций $\Psi_m(\vec{r})$ и собственных значений ε_m следующих одночастичных уравнений без взаимодействия:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{ex}(\vec{r})\right)\Psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \Psi_m(\vec{r}). \quad (2\text{-}14)$$

В результате чего получаем следующее выражение:

$$E = \sum_{m}^{occup} \varepsilon_m\,; \;\; \rho(\vec{r}) = \sum_{m}^{occup} |\Psi_m(\vec{r})|^2. \quad (2\text{-}15)$$

Энергию основного состояния можно записать как:

$$\sum_{m} \varepsilon_m = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, d\vec{r}. \quad (2\text{-}16)$$

Далее перейдем к рассмотрению случая взаимодействующих электронов. Функционал Хоэнберга–Кона в этом случае примет следующий вид:

$$F_{HC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \quad (2\text{-}17)$$

где $T[\rho(\vec{r})]$ – функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, $E_H[\rho(\vec{r})]$ – функционал энергии межэлектронного взаимодействия Хартри, который имеет следующий вид:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2\text{-}18)$$

Последнее слагаемое в формуле (2-17) $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ – функционал обменно-корреляционной энергии, а формула (2-17) является его определением.

Принимая во внимание вышеописанные определения и формулы, выражение (2-12) примет следующий вид:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{ex}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2\text{-}19)$$

Затем перепишем полученное уравнение как:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}), \quad (2\text{-}20)$$

где

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}[\vec{r}] + V_{XC}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'. \quad (2\text{-}21)$$

В данном выражении

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (2\text{-}22)$$

Таким образом, получаем:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right)\Psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m\Psi_m(\vec{r}). \quad (2\text{-}23)$$

и

$$\sum_m \varepsilon_m = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, d\vec{r}. \tag{2-24}$$

Уравнение (2-23) по виду идентично уравнению (2-14) для невзаимодействующих частиц, движущихся в некотором внешнем эффективном потенциале $V_{eff}(\vec{r})$ вместо $V_{ex}(\vec{r})$, и называется уравнением Кона–Шэма [61], а Ψ_m называются спин-орбиталями Кона–Шэма.

Далее подставляя уравнение (2-21) в (2-17) получим:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \left(V_{ex}(\vec{r}) - V_{XC}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right) \rho(\vec{r})\, d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \tag{2-25}$$

Принимая во внимание выражение (2-24), получим выражение для энергии основного состояния [243]:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_m \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' d\vec{r} - \int V_{XC}(\vec{r})\, \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})]. \tag{2-26}$$

В заключение следует отметить, что исследуемая многоэлектронная система рассматривается как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется во внешнем эффективном потенциале, создаваемом другими электронами, а физический смысл имеет только минимум функционала $E[\rho(\vec{r})]$, связанный с основным состоянием системы.

2.1.4. Приближение локальной электронной плотности (LDA)

Как следует из выражения (2-22), обменно-корреляционный функционал является вариационной производной обменно-корреляционного потенциала по электронной плотности. В случае однородного электронного газа он зависит только от электронной

плотности [236]. В случае системы с неоднородностями значение обменно-корреляционного потенциала в точке с радиус-вектором $\vec{r}$ будет зависеть не только от значения электронной плотности в этой точке, но также от ее вариации по координате вблизи этой точки. Следовательно, обменно-корреляционный потенциал может быть записан как:

$$V_{XC}[\rho] = V_{XC}\left[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla\left(\nabla\rho(\vec{r})\right), \dots\right]. \quad (2\text{-}27)$$

Приближение локальной плотности – *Local Density Approximation* (LDA) – строится в предположении, что значение обменно-корреляционной энергии равно известному значению энергии многоэлектронного взаимодействия в электронной системе с постоянной электронной плотностью. Обменно-корреляционная энергия в этом случае приобретает следующий вид:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2\text{-}28)$$

$$\frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})}, \quad (2\text{-}29)$$

где

$$\varepsilon_{XC}[\vec{r}] = \varepsilon_{XC}^{homo}[\rho(\vec{r})]. \quad (2\text{-}30)$$

В выражении (2-30) ε_{XC}^{homo} – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью ρ [238]. В предположении, что волновые функции в представлении плоских волн заполняют все состояния до k_F, данная энергия может быть вычислена методом, схожим с методом Томаса-Ферми [236]. Тогда выражение для обменного вклада будет выглядеть как (2-30), где:

$$\varepsilon_{XC}^{homo}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (2\text{-}31)$$

где r_s – радиус сферы, приходящейся на один электрон, который вычисляется как:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2\text{-}32)$$

Оценка корреляционного вклада была впервые сделана Е.П. Вигнером [244]:

$$\varepsilon_C^{homo}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (2\text{-}33)$$

Позже, эта модель была улучшена Сеперли (Ceperley) [242,245,246], который с помощью метода Монте-Карло вычислил корреляционный вклад с высокой точностью (~1%). В работе [247] была предложена следующая форма более точной записи корреляционного вклада:

$$\varepsilon_C^{homo}[\rho(\vec{r})] = \begin{cases} -\dfrac{0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334 r_s}, & r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.311\ln(r_s) - 0.0166 r_s + 0.002 r_s \ln(r_s), & r_s < 1 \end{cases}. \quad (2\text{-}34)$$

Таким образом, приближение локальной электронной плотности с достаточно высокой точностью описывает металлы, а также с хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы или соединения на основе переходных металлов [243]. Решение уравнений Кона–Шэма в приближении локальной электронной плотности почти настолько же трудоемко, как решение уравнений Хартри, и гораздо проще, чем решение уравнений Хартри–Фока [236]. При этом типичная точность расчета обменной энергии Кона-Шэма составляет около 10%.

Из практики расчётов известно, что приближение локальной электронной плотности позволяет рассчитывать длины связей, геометрическое строение молекул и твёрдых тел с очень хорошей

точностью ~1 – 2 %, а энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул, энергии связи твердых тел с погрешностью около 10 – 20% [236].

Приближение локальной плотности, как и приближение спиновой плотности, может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для *d*-, *f*-электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом [242].

2.1.5. Обобщённое градиентное приближение (GGA)

Отличие обобщённого градиентного приближения – *Generalized Gradient Approximation* (GGA) – от приближения локальной плотности LDA заключается в том, что здесь обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [248]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r}. \qquad (2\text{-}35)$$

Для расчёта твёрдых тел используется обобщённое градиентное приближение предложенное группой Джона Пердью (Perdew) [249–252]. GGA удачно справляется с теми моментами, которые являются проблемой для приближения LDA. Так, например, с помощью GGA было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [253,254]. Однако существуют случаи, где использование GGA приводит к отсутствию связывания между атомами. Например, в случае димеров атомов благородных газов, молекулярного кристалла N_2 использование GGA приводит к абсурдному результату: отсутствию связи в данных структурах [255].

В заключение следует отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов в LDA и в GGA нельзя проводить для систем и подсистем, в которых начальное приближение невзаимодействующего электронного газа с медленно меняющейся плотностью $\rho(\vec{r})$ принципиально некорректно. Примерами таких систем являются электронный вигнеровский кристалл; системы с преобладанием ван-дер-ваальсовых сил, т.е. поляризационных взаимодействий, неперекрывающиеся подсистемы; системы, имеющие границы [242].

2.2. Теория возмущения функционала электронной плотности

Для метода функционала электронной плотности Стефано Барони (Baroni) и др. [256] разработали теорию возмущения (TB, DFPT), с помощью которой можно исследовать фононные спектры, ЭФВ и другие важные характеристики материалов. Основное предположение теории возмущений заключается в том, что внешний потенциал, действующий на электроны, есть гладкая функция от координат атомов $\vec{R}_i$. Таким образом, вторая производная энергии основного состояния, согласно теории Гельмана-Фейнмана [257], будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 E\left(\{\vec{R}\}\right)}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} = \int \frac{\partial V_{\{R\}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \delta_{ij} \int \rho_\mu(\vec{r}) \frac{\partial V_{\{R\}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} d\vec{r} + \\ + \frac{\partial^2 E_N\left(\{\vec{R}\}\right)}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j}. \quad (2\text{-}36)$$

Производная $\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i}$ может быть вычислена с помощью решения уравнений теории функционала электронной плотности [258]. Так, в линейном приближении возмущение электронной плотности принимает следующий вид [256]:

$$\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = 4Re\sum_{n=1}^{N/2}\psi_n^*(\vec{r})\frac{\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}. \quad (2\text{-}37)$$

В первом приближении теории возмущений поправки к орбиталям Кона-Шэма $\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}$ вычисляются с помощью линеаризации уравнений Кона-Шэма следующим образом:

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n)\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = -\left(\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} - \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial\vec{R}_i}\right)\psi_n(\vec{r}), \quad (2\text{-}38)$$

где следующее выражение является первой производной от самосогласованного потенциала

$$\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = \frac{\partial V_{\{\vec{R}\}}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} + e^2\int\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\frac{\partial\rho(\vec{r}')}{\partial\vec{R}_i}d\vec{r}' + \int\frac{\delta v_{XC}}{\delta\rho(\vec{r}')}\frac{\partial\rho(\vec{r}')}{\partial\vec{R}_i}d\vec{r}', \quad (2\text{-}39)$$

а выражение

$$\frac{\partial\varepsilon_n}{\partial\vec{R}_i} = \langle\psi_n\left|\frac{\delta V_{SCF}(\vec{r}')}{\partial\vec{R}_i}\right|\psi_n\rangle \quad (2\text{-}40)$$

есть первая производная от собственной энергии основного состояния Кона-Шэма ε_n [256].

Полученные уравнения (2-37), (2-38) и (2-39) являются множеством линейных самосогласованных уравнений. При этом функционал электронной плотности рассчитывается из уравнения (2-37), а потенциал $\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}$ рассчитывается до тех пор, пока не будет выполнено условие самосогласования [256]. Следует также отметить, что уравнение (2-38) может быть решено отдельно для каждой $N/2$ производной $\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}$.

Из уравнения (2-38) также можно рассчитать поправки к волновым функциям, которые могут быть записаны в следующем виде [256]:

$$\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = \sum_{m\neq n}\psi_m(\vec{r})\frac{1}{\varepsilon_n-\varepsilon_m}\left\langle\psi_m\left|\frac{\delta V_{SCF}(\vec{r}')}{\partial\vec{R}_i}\right|\psi_n\right\rangle. \quad (2\text{-}41)$$

Полученное уравнение используется для приведения уравнения (2-37) к следующему виду:

$$\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = 4\sum_{n=1}^{N/2}\sum_{m\neq n}\psi_n^*(\vec{r})\psi_m(\vec{r})\frac{1}{\varepsilon_n-\varepsilon_m}\left\langle\psi_m\left|\frac{\delta V_{SCF}(\vec{r}')}{\partial\vec{R}_i}\right|\psi_n\right\rangle. \quad (2\text{-}42)$$

Получив уравнение (2-42), можно заметить, что происходит взаимная компенсация вкладов от занятых состояний в электронную плотность, т.е. все производные $\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}$ в уравнении (2-38) являются ортогональными для всех занятых состояний. Чтобы корректно учитывать этот факт, в левую часть уравнения был введен линейный оператор αP_v, который содержит в себе оператор проектирования на занятые состояния, а в правую часть был введен оператор проектирования P_c на свободные состояния

$$\left(\hat{H}_{SCF}+\alpha\hat{P}_v-\varepsilon_n\right)\left|\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}\right\rangle = -\hat{P}_c\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i}|\psi_n\rangle. \quad (2\text{-}43)$$

С помощью введенного параметра α можно проводить управление режимом самосогласования. Таким образом, самосогласованные уравнения (2-37), (2-39) и (2-43) являются полным набором уравнений способных описать возмущенную систему [256]. Кроме того, эти уравнения аналогичны уравнениям Кона-Шэма для невозмущенной системы.

Важной особенностью метода DFPT является разделение реакции на возмущения с разными длинами волн (с разными волновыми векторами).

Например, при расчёте фононного спектра частота и вектор поляризации фонона с любым волновым вектором рассчитывается как отдельная задача.

Так, трансляционная симметрия кристалла требует, чтобы оператор проектирования на электронные состояния $\hat{P}^{\vec{k}+\vec{q}}$ с волновым вектором $\vec{k}+\vec{q}$ коммутировал с самосогласованным гамильтонианом H_{SCF} и введенными операторами $\hat{P}_c$ и $\hat{P}_v$ из уравнения (2-43).

Для дальнейшего описания проведем обозначение операторов проектирования на занятые и свободные состояния как $\hat{P}^{\vec{k}+\vec{q}}\hat{P}_c = \hat{P}_c^{\vec{k}+\vec{q}}$ и $\hat{P}^{\vec{k}+\vec{q}}\hat{P}_v = \hat{P}_v^{\vec{k}+\vec{q}}$. Тогда уравнение (2-38) примет следующий вид

$$\left(\hat{H}_{SCF} + \alpha\hat{P}_v^{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_v^{\vec{k}}\right)\left|\psi_n^{\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle = -\hat{P}_c^{\vec{k}+\vec{q}}\Delta V_{SCF}\left|\psi_v^{\vec{k}}\right\rangle, \tag{2-44}$$

где $\left|\Delta\psi_v^{\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle = P_c^{\vec{k}+\vec{q}}\left|\Delta\psi_v^{\vec{k}}\right\rangle$.

Далее можно представить потенциал возмущения ΔV_{SCF} в виде разложения [256]

$$\Delta V_{SCF}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \tag{2-45}$$

где $\Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$ – периодическая функция по кристаллической решетке. Учитывая выражение (2-45), уравнение (2-44) примет следующий вид:

$$\begin{aligned}\left(H_{SCF}^{\vec{k}+\vec{q}} + \alpha\sum_{v'}\left|u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle\left\langle u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\right| - \varepsilon_v^{\vec{k}}\right)\left|u_v^{\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle \\ = -\left[1 - \sum_{v'}\left|u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle\left\langle u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\right|\right]\Delta u_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})\left|u_v^{\vec{k}}\right\rangle,\end{aligned} \tag{2-46}$$

где v' соответствует всем занятым состояниям $\vec{k}+\vec{q}$, а $u^{\vec{k}}$ и $u^{\vec{k}+\vec{q}}$ – это компоненты Фурье периодической части невозмущенной волновой функции и поправки к волновой функции первого порядка в точке $\vec{k}+\vec{q}$, соответственно [256].

Определим Фурье компоненту электронной плотности через расчёты величины поправки к волновой функции из уравнения (2-46) как

$$\Delta\rho_{\nu}^{\vec{q}}(\vec{r}) = 4\sum_{\vec{k}\nu} u_{\nu}^{\vec{k}*}(\vec{r})\Delta u_{\nu}^{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}). \tag{2-47}$$

Самосогласованный потенциал возмущения связан линейным образом с электронной плотностью через уравнение (2-47). Тогда Фурье компонента самосогласованного потенциала может быть записана следующим образом

$$\Delta u_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = \Delta u^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta\rho^{\vec{q}}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r} + \left.\frac{dv_{XC}(\rho)}{d\rho}\right|_{\rho=\rho(\vec{r})} \Delta\rho^{\vec{q}}(\vec{r}'). \tag{2-48}$$

Решение уравнения (2-48) происходит путем разбиения зоны Бриллюэна по методу Монхроста-Пака [259], как это делается для вычисления электронной плотности невозмущенной системы в (2-37), при этом объем вычислений для каждого возмущения имеет тот же порядок, что и для невозмущенной системы [256].

2.2.1. Методика расчёта фононного спектра твёрдого тела

Рассматривая кристаллическое твёрдое тело, можно записать положение атома *i* в следующем виде

$$\vec{R}_i = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 + \vec{\tau}_s, \tag{2-49}$$

где $\vec{R}_l$ – положение элементарной ячейки l в решетке Браве, $\vec{\tau}_s$ – равновесное положение атома s в элементарной ячейке. При этом $\vec{R}_l$ может быть найдено как сумма трёх некомпланарных векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, а l_1, l_2 и l_3 – целые числа. Электронные состояния в твёрдом теле описываются волновой функцией

$$\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{\nu,\vec{k}}(\vec{r}), \qquad \psi_{\nu,\vec{k}}\left(\vec{r}+\vec{R}_l\right) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi_{\nu,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall l, \tag{2-50}$$

где $\vec{k}$ – вектор обратной решётки, а ν – номер зоны.

Частоты фононов и смещения атомов в кристалле определяются из секулярного уравнения:

$$\sum_{t,\beta}\left(\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - M_s\omega^2(\vec{q})\delta_{st}\delta_{\alpha\beta}\right)U_t^{\beta}(\vec{q}) = 0. \tag{2-51}$$

В выражении (2-51) $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q})$ – это динамическая матрица, которая является Фурье преобразованием матрицы силовых констант:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_t e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_l}C_{st}^{\alpha\beta}\left(\vec{R}_l\right), \tag{2-52}$$

где

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l,m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha}(l)\partial u_t^{\beta}(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}\left(\vec{R}_l - \vec{R}_m\right), \tag{2-53}$$

где $\vec{u}_s(l)$ – это отклонение от положения равновесия атома s в элементарной ячейке l. Таким образом имеем:

$$\vec{R}_l = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s + \vec{u}_s(l). \tag{2-54}$$

Трансляционная симметрия кристалла приводит к тому, что уравнение (2-53) становится зависимым только от разности векторов решетки $\vec{R}_l - \vec{R}_m$. Для всех атомов производная от $\vec{u}_s(l)$ равна нулю.

Помимо записи элементов динамической матрицы через Фурье образы, они также могут быть записаны через вторую производную от энергии по волновому вектору $\vec{q}$ в следующем виде

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_c}\frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha}(\vec{q})\partial u_t^{\beta}(\vec{q})}, \tag{2-55}$$

где N_c – число элементарных ячеек в кристалле, $u_s^\alpha(\vec{q})$ – амплитуда колебаний решётки кристалла:

$$\vec{u}_s(l) = u_s(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l}. \tag{2-56}$$

Частоты фононов вычисляются путем решения секулярного уравнения следующего вида:

$$\det\left|\frac{1}{\sqrt{M_s M_t}}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2\vec{q}\right|^2 = 0. \tag{2-57}$$

Отметим, что смещение решётки на вектор $\vec{q}' \neq \vec{q}$ не приводит к отклику силы в кристалле вследствие трансляционной симметрии [256]. Таким образом, расчёт силовых констант межатомного взаимодействия быстрее и проще производить в обратном пространстве, а перевод в прямое пространство производится через преобразование Фурье [256].

После расчета силовых констант межатомного взаимодействия, полная энергия кристалла (см. уравнение (2-64)) может быть представлена в виде суммы энергий электронной подсистемы и энергии межъядерного взаимодействия [256]:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = {}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) + {}^{ion}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}), \tag{2-58}$$

где

$$\begin{aligned} {}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_c}\Bigg[\int\left(\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial u_s^\alpha(\vec{q})}\right)^* \frac{\partial V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_t^\beta(\vec{q})}d\vec{r} + \\ + \int\rho(\vec{r})\frac{\partial^2 V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_s^{*\alpha}(\vec{q})\partial u_t^\beta(\vec{q})}d\vec{r}\Bigg] \end{aligned} \tag{2-59}$$

и

$$V_{ion}(\vec{r}) = \sum_{ls} \upsilon_s \left[\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{\tau}_s - \vec{u_s}(l)\right] \quad (2\text{-}60)$$

где υ_s – псевдопотенциал ядра атома s. При этом все производные должны рассчитываться из условия $u_s(\vec{q}) = 0$ [256]. Ионный вклад в энергию не зависит от электронной структуры [260] и рассчитывается из ядер-ядерного взаимодействия (см. уравнение (2-64)).

Далее необходимо найти производные потенциала, которые возникают в уравнении (2-59). Используя уравнения (2-54) и (2-60) получим:

$$\frac{\partial V_{ion}(\vec{q})}{\partial u_s^a(\vec{q})} = \sum_l \frac{\partial \upsilon_s\left(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{\tau}_s\right)}{\partial \vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} \quad (2\text{-}61)$$

в то время как производная электронной плотности вычисляется из уравнений (2-46) и (2-47).

Однако основной проблемой является вычисление реакции электронной подсистемы на смещение атомов $\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial u_s^\alpha(\vec{q})}$, которое производится методом DFPT и детально описано в работах [261,262].

Кроме того, следующим шагом нужно рассчитать производные от псевдопотенциала относительно смещений атомов, невозмущенную электронную плотность $\rho(\vec{r})$, а также поправки к электронной плотности для всех атомов в элементарной ячейке $\Delta\rho(\vec{r}) = u_s^\alpha(\vec{q})\delta\rho_q^{s\alpha}(\vec{r})$ и поправки к кристаллическому потенциалу $\Delta V(\vec{r}) = u_s^\alpha(\vec{q})\delta V_q^{s\alpha}(\vec{r})$ в первом порядке по $u_s^\alpha(\vec{q})$. Тогда вариация плотности из уравнения (2-48) сводится к соотношению:

$$\delta\rho_q^{s\alpha}(\vec{r}) = 4Re\sum_{\nu,\vec{k}} \psi^*_{\nu\vec{k}}(\vec{r})\psi^{s\alpha}_{\nu\vec{k}+\vec{q}}, \quad (2\text{-}62)$$

где суммирование производится по занятым состояниям *v*. Поправка первого порядка к волновой функции зонного состояния $\Delta\psi_{v\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}) = u_s^{\alpha}(\vec{q})\delta\psi_{v\vec{k}+\vec{q}}^{s\alpha}(\vec{r})$ вычисляется путем решения самосогласованного уравнения на основе уравнения (2-46)

$$\left(\hat{H}_{SCF} + g\hat{P}_v^{\vec{k}+\vec{q}} - E_{v\vec{k}}\right)\left|\delta\psi_{\vec{k}+\vec{q}}^{s\alpha}\right\rangle = -\hat{P}_c^{\vec{k}+\vec{q}}\delta\hat{V}_{\vec{q}}^{s\alpha}\left|\psi_{v\vec{k}}\right\rangle. \quad (2\text{-}63)$$

При этом оператор $\delta\hat{V}_{\vec{q}}^{s\alpha}$ вычисляется методом функционала электронной плотности с учетом обмена и корреляции, согласно выражению(2-48). Элементы динамической матрицы затем вычисляются из выражения (2-59) через производные по параметрам $u_s^{\alpha}(\vec{q})$.

2.3. Методы расчёта сверхпроводящих свойств материалов

Для сверхпроводников с легкими атомами, например, для гидридов, существуют хорошо разработанные теории сверхпроводимости: микроскопическая теория сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера [263,264], макроскопическая теория Гинзбурга-Ландау [265] и формализм Мигдала-Элиашберга [266,267] для случая сильной связи, которые реализованы в программном пакете Quantum ESPRESSO [268] для расчёта ЭФВ. Кроме того, критические магнитные поля и плотности тока для электрон-фононных сверхпроводников строго коррелируют [191,269] с параметром температуры сверхпроводящего перехода (T_C), так что значение T_C можно оставить единственным критерием для оптимизации. Одним из важных следствий уравнений Элиашберга является асимптотическое решение $T_C = 0.182\omega_{log} \times \lambda^{0.5}, \lambda > 5$ [270] справедливое при больших значениях постоянной ЭФВ λ, которая показывает отсутствие формальных барьеров на пути к достижению сверхпроводимости при комнатных температурах [271].

2.3.1. Многочастичная теория Мигдала-Элиашберга

Многочастичная теория сверхпроводимости основана на использовании гамильтониана Фрелиха [240], который выглядит следующим образом:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph}\,. \tag{2-64}$$

Здесь H_e описывает квазистационарные состояния электронов в жёсткой решётке:

$$H_e = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{+} c_{\vec{k}}, \tag{2-65}$$

где $\varepsilon_{\vec{k}}$ – энергия электронных квазичастиц, $c_{\vec{k}}^{+}$ и $c_{\vec{k}}$ – опреаторы рождения и уничтожения квазичастиц. H_{ph} является гамильтонианом невзаимодействующих фононов:

$$H_{ph} = \sum_{\vec{q},v} \omega_{\vec{q}v} \left(b_{\vec{q}v}^{+} b_{\vec{q}v} + \frac{1}{2} \right), \tag{2-66}$$

где $\omega_{\vec{q}v}$ – энергия фонона с поляризацией v, $b_{\vec{q}v}^{+}$ и $b_{\vec{q}v}$ – соответствующие фононные операторы рождения и уничтожения соответственно. Последнее слагаемое из (2-64) является гамильтонианом ЭФВ:

$$H_{e-ph} = \sum_{\vec{k},\vec{q},v} g_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}}^{\vec{q}v} c_{\vec{k}+\vec{q}}^{+} c_{\vec{k}} \left(b_{-\vec{q}v}^{+} + b_{\vec{q}v} \right), \tag{2-67}$$

где $g_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}}^{\vec{q}v}$ – матричный элемент ЭФВ.

В рассматриваемой многочастичной теории [240] расчёт ЭФВ осуществляется в рамках гамильтониана Фрелиха с использованием метода функций Грина. Впервые данный подход был использован Мигдалом для расчёта ЭФВ в металлах [266] и Элиашбергом для расчета сверхпроводников [267]. Так, при нулевой температуре электронная $G(\vec{k},\omega)$ и фононная $D(\vec{q},v,\omega)$ функции Грина могут быть выражены через

собственные значения энергий электронной $\Sigma(\vec{k},\omega)$ и фононной $\Pi(\vec{q},\nu,\omega)$ подсистем [240]:

$$G^{-1}\left(\vec{k},\omega\right) = G_0^{-1}\left(\vec{k},\omega\right) - \Sigma\left(\vec{k},\omega\right) \quad (2\text{-}68)$$

$$D^{-1}(\vec{q},\nu,\omega) = D_0^{-1}(\vec{q},\nu,\omega) - \Pi(\vec{q},\nu,\omega), \quad (2\text{-}69)$$

где $G_0\left(\vec{k},\omega\right)$ – функция Грина невзаимодействующих электронов, определяемая гамильтонианом H_e следующим образом:

$$G_0\left(\vec{k},\omega\right) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\vec{k}} + i\delta}. \quad (2\text{-}70)$$

Функция $D_0(\vec{q},\nu,\omega)$ определяется из гамильтониана невзаимодействующих фононов как [240]:

$$D_0(\vec{q},\nu,\omega) = \frac{2\omega_{\vec{q}\nu}}{\omega^2 - \omega_{\vec{q}\nu}^2 + i\delta}. \quad (2\text{-}71)$$

Точная функция $D(\vec{q},\nu,\omega)$ может быть вычислена только в рамках полного электрон-ионного гамильтониана, как это делалось в [272].

Один из основных результатов работы Мигдала [266] состоит в том, что собственная энергия электронной подсистемы может быть вычислена с учётом простейших вкладов первого порядка по ЭФВ, а слагаемыми более высокого порядка можно пренебречь, поскольку они являются малыми величинами в отношении ω_D/ε_F, где ω_D – характерная фононная частота, ε_F – энергия Ферми. Таким образом, $\Sigma(\vec{k},\omega)$ может быть записано в следующем виде [240]:

$$\Sigma\left(\vec{k},\omega\right) = i\sum_{\vec{k}',\nu}\int \frac{d\omega'}{2\pi}\left|g_{\vec{k},\vec{k}'}^{\vec{k}-\vec{k}',\nu}\right|^2 D\left(\vec{k}-\vec{k}',\nu,\omega-\omega'\right)G\left(\vec{k}',\omega'\right). \quad (2\text{-}72)$$

Для более удобного использования выражения (2-72), перейдем к спектральному представлению функции $D(\vec{k},\nu,\omega)$:

$$D\left(\vec{k},v,\omega\right)=\frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\Omega\ ImD\left(\vec{k},v,\Omega\right)\left(\frac{1}{\omega-\Omega+i\delta}+\frac{1}{\omega+\Omega-i\delta}\right). \qquad (2\text{-}73)$$

В адиабатическом приближении и без учета межфононного взаимодействия выражение $ImD\left(\vec{k},v,\Omega\right)$ имеет вид [240]:

$$ImD\left(\vec{k},v,\omega\right)=\pi\delta\left(\omega-\omega_{\vec{k}v}\right). \qquad (2\text{-}74)$$

Представив суммирование по векторам $\vec{k}$ в виде интеграла, можно представить выражение (2-72) в следующем виде:

$$\begin{aligned}\Sigma\left(\vec{k},\omega\right)&=\frac{i}{\pi}\int d\varepsilon\sum_{\vec{k}',v}\left|g_{\vec{k},\vec{k}'}^{\vec{k}-\vec{k}',v}\right|^2\delta\left(\varepsilon-\varepsilon_{\vec{k}}'\right)\times\\&\times\int_0^\infty d\Omega\ ImD\left(\vec{k}-\vec{k}',v,\Omega\right)\int\frac{d\omega'}{2\pi}G\left(\vec{k}',\omega'\right)\times\\&\times\left(\frac{1}{\omega-\omega'-\Omega+i\delta}+\frac{1}{\omega-\omega'+\Omega-i\delta}\right).\end{aligned} \qquad (2\text{-}75)$$

Исходя из (2-75), выражение $\Sigma(\vec{k},\omega)$ по абсолютной величине $\sim\omega_D$. Это означает, что электронная функция Грина может быть заменена на функцию Грина невзаимодействующих электронов $G_0(\vec{k},\omega)$ [266,240]. Таким образом, уравнение (2-75) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned}\Sigma\left(\vec{k},\omega\right)&=\frac{i}{\pi}\int d\varepsilon\sum_{\vec{k}',v}\left|g_{\vec{k},\vec{k}'}^{\vec{k}-\vec{k}',v}\right|^2\delta\left(\varepsilon-\varepsilon_{\vec{k}}'\right)\times\\&\times\int_0^\infty d\Omega\ ImD\left(\vec{k}-\vec{k}',v,\Omega\right)\int\frac{d\omega'}{2\pi}\frac{1}{\omega'-\varepsilon-i\delta}\times\\&\times\left(\frac{1}{\omega-\omega'-\Omega+i\delta}+\frac{1}{\omega-\omega'+\Omega-i\delta}\right).\end{aligned} \qquad (2\text{-}76)$$

Из анализа выражения (2-76), проведенного Мигдалом [266], следует, что существенные величины ω и ω′ порядка ω_D, тогда величиной ε в выражениях вида $\delta\left(\varepsilon-\varepsilon_{\vec{k}}'\right)$ можно пренебречь. Таким образом, интеграл по ε в выражении (2-76) берётся тривиально [240] и получаем:

$$\Sigma(\vec{k},\omega)=\frac{1}{\pi}\int d\Omega\sum_{\vec{k}',v}\left|g_{\vec{k},\vec{k}'}^{\vec{k}-\vec{k}',v}\right|^2\delta(\varepsilon_{\vec{k}}')\,ImD(\vec{k}-\vec{k}',v,\Omega)\times \\ \times\int d\omega'\left(\frac{1}{\omega-\omega'+\Omega-i\delta}+\frac{1}{\omega-\omega'-\Omega+i\delta}\right). \tag{2-77}$$

Для дальнейшей работы с выражением (2-77) можно ввести спектральную функцию плотности ЭФВ $\alpha_{\vec{k}}^2(\Omega)F(\Omega)$, равную

$$\alpha_{\vec{k}}^2(\Omega)F(\Omega)=\sum_{\vec{k}',v}\left|g_{\vec{k},\vec{k}'}^{\vec{k}-\vec{k}',v}\right|^2\delta(\varepsilon_{\vec{k}}')\,ImD(\vec{k}-\vec{k}',v,\Omega), \tag{2-78}$$

тогда получим:

$$\Sigma(\vec{k},\omega)=\frac{1}{\pi}\int d\Omega\alpha_{\vec{k}}^2(\Omega)F(\Omega)\,L(\omega,\Omega), \tag{2-79}$$

где

$$L(\omega,\Omega)=\int d\omega'\left(\frac{1}{\omega-\omega'+\Omega-i\delta}+\frac{1}{\omega-\omega'-\Omega+i\delta}\right). \tag{2-80}$$

Следует отметить, что вследствие принятых приближений, которые верны при условии $\omega_{D}<<\varepsilon_F$, функция $\Sigma(\vec{k},\omega)$ зависит лишь от угловой части вектора $\vec{k}$, лежащего на поверхности Ферми [240]. Кроме того, выражение (2-79) также описывает собственную энергию электронной подсистемы при любой конечной температуре [240], тогда как выражение для функции $L(\omega,\Omega)$ видоизменяется при $T\neq 0$

$$L(\omega,\Omega)=-2\pi i\left[n(\Omega)+\frac{1}{2}\right]+\Psi\left(\frac{1}{2}+i\frac{\Omega-\omega}{2\pi T}\right)-\Psi\left(\frac{1}{2}-i\frac{\Omega+\omega}{2\pi T}\right), \tag{2-81}$$

где $\Psi(x)$ – дигамма-функция, $n(\Omega)$ – функция распределения Бозе [240]. Можно определить новую функцию $\Sigma(\omega)$, которая даёт усреднённое значение собственной энергии электронной подсистемы на поверхности Ферми как:

$$\Sigma(\omega) = \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \sum_{\vec{k}} \delta\left(\varepsilon_{\vec{k}}\right) \Sigma(\vec{k}, \omega)\,, \tag{2-82}$$

где $N(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на поверхности Ферми. Таким образом имеем:

$$\Sigma(\omega) = \int d\Omega \alpha^2(\Omega) F(\Omega) \left\{ -2\pi i \left[n(\Omega) + \frac{1}{2} \right] + \Psi\left(\frac{1}{2} + i \frac{\Omega - \omega}{2\pi T} \right) - \right. \\ \left. - \Psi\left(\frac{1}{2} - i \frac{\Omega + \omega}{2\pi T} \right) \right\}. \tag{2-83}$$

Введенная в (2-83) функция $\alpha^2(\Omega)F(\Omega)$ называется *спектральной функцией электрон-фононного взаимодействия*, или *функцией Элиашберга*, которая имеет следующий вид:

$$\alpha^2(\Omega)F(\Omega) = \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \sum_{\vec{k},\vec{q},v} \left| g^{\vec{q}v}_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}} \right|^2 \delta\left(\Omega - \omega_{\vec{q}v}\right) \delta\left(\varepsilon_{\vec{k}}\right) \delta\left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}\right). \tag{2-84}$$

Выражение (2-84) главным образом определяет сверхпроводящие свойства материала.

В рамках гамильтониана Фрелиха также может быть вычислено затухание фононов, которое рассчитывается путём вычисления мнимой части собственной энергии фононов $\Pi(\vec{q}, v, \omega)$. Так, Алленом (Allen) было показано [273], что затухание фононов $\gamma_{\vec{q}v}$ с энергией $\omega_{\vec{q}v}$ имеет следующий вид:

$$\gamma_{\vec{q}v} = 2\pi\omega_{\vec{q},v} \sum_{\vec{k}} \left| g^{\vec{q}v}_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}} \right|^2 \delta\left(\varepsilon_{\vec{k}}\right) \delta\left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}\right). \tag{2-85}$$

Сравнивая формулы (2-84) и (2-85), можно заметить, что функция Элиашберга может быть выражена через затухание фононов как [273]:

$$\alpha^2(\Omega)F(\Omega) = \frac{1}{2\pi N(\varepsilon_F)} \sum_{\vec{q},v} \frac{\gamma_{\vec{q}v}}{\omega_{\vec{q}v}} \delta\left(\Omega - \omega_{\vec{q}v}\right). \tag{2-86}$$

Выражение для собственной энергии электронной подсистемы $\Sigma(\omega)$ имеет действительную и мнимую части, поэтому может быть представлена в виде

$$\Sigma(\omega) = -\omega\lambda(\omega, T) - \frac{i}{2\tau(\omega, T)}. \quad (2\text{-}87)$$

Хорошо известно [240], что функция $\lambda(\omega, T)$ характеризует перенормировку массы электронов за счет ЭФВ, а $\tau(\omega, T)$ определяет время жизни электрона. В этом можно убедиться, если переписать выражение для функции Грина в следующем виде:

$$G\left(\vec{k}, \omega\right) = \left[\frac{m^*(\omega, T)}{m}\omega - \varepsilon_{\vec{k}} + \frac{i}{2\tau(\omega, T)}\right]^{-1}, \quad (2\text{-}88)$$

где было введено обозначение [240]

$$\frac{m^*(\omega, T)}{m} = 1 + \lambda(\omega, T). \quad (2\text{-}89)$$

Здесь m – масса невзаимодействующих зонных электронов. При $T = 0$ и $\omega = 0$ величина $\lambda(\omega, T)$ является постоянной ЭФВ, которая вычисляется как:

$$\lambda = 2\int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega}\alpha^2(\Omega)F(\Omega). \quad (2\text{-}90)$$

2.3.2. Уравнения Элиашберга

Перейдем к определению уравнений Элиашберга, которые включают в себя две функции: параметр порядка Δ(ω) и функцию перенормировки Z(ω). В нормальном состоянии параметр порядка равен 0, а функция перенормировки Z(ω) переходит в функцию перенормировки массы $Z^N(\omega, T) = m^*(\omega, T)/m$,

$$Z(\omega)\Delta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \, Re\left\{\frac{\Delta(\omega')}{[\omega'^2 - \Delta^2(\omega')]^{\frac{1}{2}}}\right\} \times$$
$$\times \int_0^{\infty} d\Omega \alpha^2(\Omega) F(\Omega) \left[\frac{f(-\omega') + n(\Omega)}{\omega' + \Omega - \omega} + \frac{f(-\omega') + n(\Omega)}{\omega' - \Omega - \omega}\right] - \qquad (2\text{-}91)$$
$$-\mu(\varepsilon_F) \int_0^{\varepsilon_F} d\omega' Re\left\{\frac{\Delta(\omega')}{[\omega'^2 - \Delta^2(\omega')]^{\frac{1}{2}}}\right\} tanh\frac{\omega'}{2T},$$

и

$$[1 - Z(\omega)]\omega = \int_0^{\infty} d\omega' \, Re\left\{\frac{\omega'}{[\omega'^2 - \Delta^2(\omega')]^{\frac{1}{2}}}\right\} \times$$
$$\times \int_0^{\infty} d\Omega \alpha^2(\Omega) F(\Omega) \left[\frac{f(-\omega') + n(\Omega)}{\omega' + \Omega + \omega} - \frac{f(-\omega') + n(\Omega)}{\omega' + \Omega - \omega}\right. \qquad (2\text{-}92)$$
$$\left. + \frac{f(\omega') + n(\Omega)}{-\omega' + \Omega + \omega} - \frac{f(\omega') + n(\Omega)}{-\omega' + \Omega - \omega}\right].$$

Здесь $f(\omega)$ – функция распределения Ферми, $\mu(\varepsilon_F)$ – усреднённое кулоновское межэлектронное взаимодействие. Среднее значение кулоновского псевдопотенциала, как правило, берут в интервале 0,10 до 0,15. Существует алгоритм расчёта [274] кулоновского псевдопотенциала с использованием матриц поляризации и диэлектрических функций. Результат проведённого расчёта в работе [274] показывает, что рассчитанные значения $\mu(\varepsilon_F)$ попадают в ту же область 0,1-0,15.

2.3.3. Численное решение уравнений Элиашберга

Уравнения Элиашберга в форме (2-91) и (2-92) могут быть решены численно, если проводить решение только на мнимой оси параметра порядка [267]:

$$\phi_n = \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^{M} \frac{\lambda(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{(\hbar\omega_m Z_m)^2 + \phi_m^2}} \phi_m \qquad (2\text{-}93)$$

$$Z_n = 1 + \frac{1}{\omega_n}\frac{\pi}{\beta}\sum_{m=-M}^{M}\frac{\lambda(i\omega_n - i\omega_m)}{\sqrt{(\hbar\omega_m Z_m)^2 + \phi_m^2}}\omega_m Z_m, \quad (2\text{-}94)$$

где ϕ_n – функция параметра порядка, а Z_n – нормирующий фактор волновой функции, $\theta(x)$ – функция Хевисайда, $\hbar\omega_n = \pi \cdot k_B T \cdot (2n\text{-}1)$, n – целое число – Мацубаровская частота, $\beta = 1/k_B T$, μ^* – кулоновский псевдопотенциал, ω_c – частота обрезания ($\omega_c = 3\Omega_{max}$, Ω_{max} – максимальная частота функции Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$). Ядро электрон-фононного спаривания определяется как:

$$\lambda(z) = 2\int_0^{\Omega_{max}}\frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega^2 - z^2}\Omega d\Omega. \quad (2\text{-}95)$$

Уравнение Элиашберга может быть решено для 2201 Мацубаровской частоты начиная с температуры $T_0 = 10$ K, т.к. ниже данной температуры решение будет нестабильным. Технические особенности реализации и использование данного метода описываются в работах [275–277].

Запись полных форм функции параметра порядка и фактора нормировки волновой функции на действительной оси могут быть получены через аналитическое расширение решения уравнения Элиашберга для мнимой оси с использованием следующей формулы:

$$X(\omega) = \frac{p_1 + p_2\omega + \cdots + p_r\omega^{r-1}}{q_1 + q_2\omega + \cdots + q_r\omega^{r-1} + \omega^r}, \quad (2\text{-}96)$$

где $X \in \{\Delta;\ Z\}$, $r = 50$ [278]. Значения параметров p_j и q_j выбираются в соответствии с принципами, которые описаны в работе [278]. Полученные результаты позволяют рассчитать безразмерный параметр R_C, используя следующую формулу:

$$R_C = \frac{C^s(T_C) - C^N(T_C)}{C^N(T_C)}, \quad (2\text{-}97)$$

который является относительным скачком в теплоёмкости.

Данные формулы и уравнения были использованы при исследовании сверхпроводящих свойств гидридов тория [27] и лантана [32].

Кроме того, уравнения Элиашберга могут быть решены и итеративным самосогласованным методом, но только для действительной части параметра порядка (сверхпроводящей щели) $\Delta(\omega,T)$ и функции перенормировки массы $Z(\omega,T)$.

Для этого Е.Г. Максимовым и др. [279] был разработан алгоритм, позволяющий проводить численное решение уравнений Элиашберга данным самосогласованным методом. На первом этапе работы алгоритма, вычислялись Фредгольмовские ядра ЭФВ $I_1(\omega,\omega')$, $I_{-1}(\omega,\omega')$ и $I_2(\omega,\omega')$, которые имеют следующий вид при постоянной температуре:

$$I_1(\omega,\omega') = \int_{\omega\min}^{\omega\max} \alpha^2(\Omega)F(\Omega)\cdot\left\{\frac{\left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{\hbar\omega'+\hbar\Omega-\hbar\omega}+\frac{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{\hbar\omega'-\hbar\Omega-\hbar\omega}\right\}\cdot\hbar d\Omega$$

$$I_{-1}(\omega,\omega') = \int_{\omega\min}^{\omega\max} \alpha^2(\Omega)F(\Omega)\cdot\left\{\frac{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{-\hbar\omega'+\hbar\Omega-\hbar\omega}-\frac{\left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{\hbar\omega'+\hbar\Omega+\hbar\omega}\right\}\cdot\hbar d\Omega \qquad (2\text{-}98)$$

$$\frac{I_2(\omega,\omega')}{\hbar\omega} = \int_{\omega\min}^{\omega\max} 2\alpha^2(\Omega)F(\Omega)\cdot\left\{\frac{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{(\hbar\omega)^2-(\hbar\Omega-\hbar\omega')^2}-\frac{\left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega'}{kT}\right)+1\right)^{-1}+\left(\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)-1\right)^{-1}}{(\hbar\Omega+\hbar\omega')^2-(\hbar\omega)^2}+\right\}\cdot\hbar d\Omega\,.$$

Следует отметить, что с вычислительной точки зрения удобнее разбить интегрирование на интервалы (ω_{min}, ω_{max}) используя свойства симметрии: $\Delta(-\omega) = \Delta^*(\omega)$, $Z(-\omega) = Z^*(\omega)$, $\alpha^2(-\omega)F(-\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$ [280], и избегая точек $T = 0$, $\omega = 0$, из-за возможной расходимости выражений $1/T$, $1/\omega$ и ω/T при численном интегрировании [280,216,281].

На следующем этапе вычислялся кулоновский вклад в параметр порядка, вычисляемый с использованием стандартного выражения для плотности электронных состояний [280]. Для ВТСП вклад данного интеграла незначителен

$$I_3 = -\mu \cdot \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} Re\left(\frac{\Delta(\omega')}{\sqrt{\hbar^2\omega'^2 - \Delta^2(\omega')}}\right) \cdot \frac{exp\left(\frac{\hbar\omega'}{k_B T}\right) - 1}{exp\left(\frac{\hbar\omega'}{k_B T}\right) + 1} \hbar d\omega'. \quad (2\text{-}99)$$

Затем вычисляется функция перенормировки массы электронов $Z(\omega)$,

$$Z(\omega) = 1 - \int_{0}^{\omega_{max}} Re\left(\frac{\hbar\omega'}{\sqrt{\hbar^2\omega'^2 - \Delta^2(\omega')}}\right) \cdot \frac{I_2(\omega, \omega')}{\hbar\omega} \hbar d\omega', \quad (2\text{-}100)$$

которая, как говорилось ранее, в окрестности сверхпроводящего перехода дает $Z(\omega, T_C)|_{\omega\to 0} - 1 = \frac{m^*(0,T_C)}{m} - 1 = \lambda(T_C)$ – значение коэффициента ЭФВ.

Далее вычисляется следующее приближение для параметра порядка или для величины сверхпроводящей щели, $\Delta(\omega)$:

$$\Delta(\omega) = \frac{I_3 + \int_0^{\omega\max} \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta(\omega')}{\sqrt{\hbar^2\omega'^2 - \Delta^2(\omega')}}\right) \cdot I_1(\omega, \omega') \hbar d\omega' + \int_0^{\omega\max} \mathrm{Re}\left(\frac{\Delta(\omega')}{\sqrt{\hbar^2\omega'^2 - \Delta^2(\omega')}}\right) \cdot I_{-1}(\omega, \omega') \hbar d\omega'}{Z(\omega)}. \quad (2\text{-}101)$$

Таким образом цикл возвращается к вычислению новых значения для $I_1(\omega,\omega')$, $I_{-1}(\omega,\omega')$, $I_2(\omega,\omega')$.

Полученное после 10 итераций значение использовалось для построения функции $\Delta(\omega,T)|_{\omega\to 0} = \Delta(T)$ и нахождения характеристического отношения $2\Delta(T)|_{T\to 0}/T_C$. Затем алгоритм повторялся для следующей температурной точки. Критическая температура перехода находилась по условию $\Delta(T) = 0$ с изменением знака Δ.

Данный подход использовался в данном диссертационном исследовании для вычисления критической температуры гидридов урана.

2.3.4. Расчёт других характеристик сверхпроводящего состояния

Для расчёта изотопного коэффициента использовалась интерполяционная формула МакМиллана в следующем виде:

$$\beta_{McM} = -\frac{dlnT_C}{dlnM} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1.04(1+\lambda)(1+0.62\lambda)}{[\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)]^2}\mu^{*2}\right]. \quad (2\text{-}102)$$

В более общем виде, она может быть записана в виде, предложенном Алленом и Дайнсом [270]:

$$\beta_{AD} = \beta_{McM} - \frac{2.34\mu^{*2}\lambda^{\frac{3}{2}}}{(2.46 + 9.25\mu^*)\cdot\left((2.46+9.25\mu^*)^{\frac{3}{2}} + \lambda^{\frac{3}{2}}\right)} - \\ - \frac{130.4\cdot\mu^{*2}\lambda^2(1+6.3\mu^*)\left(1-\frac{\omega_{log}}{\omega_2}\right)\frac{\omega_{log}}{\omega_2}}{\left(8.28 + 104\mu^* + 329\mu^{*2} + 2.5\cdot\lambda^2\frac{\omega_{log}}{\omega_2}\right)\cdot\left(8.28 + 104\mu^* + 329\mu^{*2} + 2.5\cdot\lambda^2\left(\frac{\omega_{log}}{\omega_2}\right)^2\right)}, \quad (2\text{-}103)$$

где последние два слагаемых, как правило, порядка ~0.01.

Постоянная Зоммерфельда рассчитывалась следующим образом:

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(0)(1+\lambda). \quad (2\text{-}104)$$

Постоянная Зоммерфельда использовалась далее для расчёта критического магнитного поля и величины сверхпроводящей щели, используя следующие полуэмпирические уравнения теории БКШ (см. работу [269], уравнения 4.1 и 5.11), которые работают для случая $T_C/\omega_{log} < 0.25$:

$$\frac{\gamma T_C^2}{H_C^2(0)} = 0.168\left[1 - 12.2\left(\frac{T_C}{\omega_{log}}\right)^2 \ln\left(\frac{\omega_{log}}{3T_c}\right)\right] \quad (2\text{-}105)$$

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} = 3.53\left[1 + 12.5\left(\frac{T_C}{\omega_{log}}\right)^2 \ln\left(\frac{\omega_{log}}{2T_c}\right)\right] \quad (2\text{-}106)$$

2.3.5. Формулы Аллена-Дайнса и МакМиллана

В дополнение к вышеописанным методам расчета температуры перехода в сверхпроводящее состояние, следует отметить, что для линеаризованного уравнения Элиашберга известна интерполяционная формула Аллена-Дайнса и модифицированная формула МакМиллана,

полученные в расчетах с модельной спектральной функцией [270]. Формула Аллена-Дайнса имеет следующий вид:

$$T_C = \omega_{log} \frac{f_1 f_2}{1.2} exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right) \quad (2\text{-}107)$$

где

$$f_1 f_2 = \sqrt[3]{1 + \left(\frac{\lambda}{2.46(1+3.8\mu^*)}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(1 - \frac{\lambda^2(1-\omega_2/\omega_{log})}{\lambda^2 + 3.312(1+6.3\mu^*)^2}\right), \quad (2\text{-}108)$$

в то время как модифицированное уравнение МакМиллана имеет тот же вид, только с $f_1 f_2 = 1$.

Постоянная ЭФВ (λ), логарифмическая ($\omega_{\log}$) и среднеквадратичная (ω_2) частоты рассчитываются:

$$\lambda = \int_0^{\omega_{max}} \frac{2 \cdot a^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2\text{-}109)$$

и

$$\omega_{log} = exp\left(\frac{2}{\lambda}\int_0^{\omega_{max}} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega)\, ln(\omega)\right),$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{1}{\lambda}\int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{2a^2F(\omega)}{\omega}\right] \omega^2 d\omega}, \quad (2\text{-}110)$$

где μ^* – кулоновский псевдопотенциал, величина которого неизвестна, и фактически используется, как подгоночный параметр. Для большинства материалов, значение μ^* принято выбирать в интервале между 0.1 и 0.15.

2.4. Эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX

Название алгоритма – эволюционный – обозначает, что в нём используются механизмы, которые применяются для описания эволюционных изменений в природе: наследственность, воспроизведение, мутации, рекомбинации, отбор и др. Возможные решения задачи глобальной оптимизации при поиске стабильных кристаллических структур заключается в том, что структуры рассматриваются как индивидуумы в заданной популяции, которая эволюционирует под воздействием упомянутых выше механизмов [282–284]. Базовые шаги эволюционного алгоритма выглядят следующим образом:

1. Инициализация первого поколения – набор точек в исследуемом пространстве, который удовлетворяет ограничениям задачи. Локальная оптимизация;
2. Вычисление свойства каждого члена популяции с использованием целевой функции соответствия (*fitness function*);
3. Выбор «лучших» членов текущей популяции как «родителей», которых алгоритм использует в качестве новых точек в исследуемом пространстве, применяя к ним эволюционные операторы;
4. Определение качества каждого члена нового поколения;
5. Выбор «лучших» структур для создания следующего поколения;
6. Повтор шагов 3-5, пока критерий остановки не будет выполнен.

Также основной принцип работы изображен на Рис. 2-1.



Рис. 2-1. Блок-схема, изображающая принцип работы эволюционного алгоритма.

Набор локально оптимизированных точек энергетического ландшафта, в данном контексте, называется поколением. Одним из важных преимуществ эволюционных расчетов является поиск метастабильных состояний, которые являются локальными минимумами.

Целевая функция соответствия (*fitness function*) описывает качество каждого решения, и позволяет их сравнивать. В большинстве случаев целевой функцией является энергия структуры (энтальпия). Минимизация энергии приводит к поиску глобального минимума энергии в системе: чем она ниже, тем решение лучше.

Очень важно выбрать правильное представление точек ландшафта и кристаллических структур. Провал большинства попыток создания

качественных эволюционных алгоритмов для предсказания кристаллических структур [285–287] был вызван именно неправильными представлениями. В работах [285–287] авторы использовали дискретную сетку атомных позиций. Таким образом, стандартные эволюционные операторы, действовавшие на переменные, не имели никакого физического смысла.

Эволюционные алгоритмы, описанные в работах [284,288,289], были успешно реализованы в программном комплексе USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). В отличие от предыдущих алгоритмов, здесь атомные координаты и параметры ячейки задаются действительными числами, что увеличивает размерность и, следовательно, сложность задачи, однако это компенсируется возможностью сконструировать вариационные операторы, имеющие физический смысл. Каждая структура, которая создается при работе USPEX, подвергается локальной оптимизации, без которой поиск глобального энергетического минимума является бессмысленным. Для проведения локальной оптимизации, программным комплексом USPEX могут использоваться различные методы расчёта. Наиболее используемым методом является теория функционала электронной плотности, описанная в разделе 2.1. Кроме того, релаксация структур-кандидатов в процессе поиска может производиться любыми другими методами.

Для того, чтобы выделить только те решения, которые имеют физический смысл, на расчёты необходимо наложить ряд ограничений:

1. Расстояние между любыми двумя атомами A и B должно быть не меньше заданного минимального расстояния, которое оценивается как $0.2 \cdot \left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)$, но не должно быть более 1.2 Å. Для молекулярных кристаллов оно считается как $0.45 \cdot \left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)$, где

V_A и V_B – атомные объемы. Для расчётов молекулярных кристаллов задаются также минимальные расстояния между центрами молекул;

2. Ни один из параметров решётки не должен быть слишком маленьким – хотя бы не меньше диаметра самого крупного атома;
3. Угол между двумя векторами решётки или же угол между вектором решётки и диагональю параллелограмма, образованного другими двумя векторами, не должен быть слишком маленьким. Корректные значения углов между векторами лежат в интервале от 60° до 120º. Алгоритм использует способ задания векторов и углов, при котором более длинный вектор в паре задается формулой $\vec{a}' = \vec{a} - ceil(|\vec{a} \cdot \vec{b}|/\|\vec{b}\|) \cdot sign(\vec{a} \cdot \vec{b}) \cdot \vec{b}$;

В исходных версиях эволюционного алгоритма USPEX применялся сравнительно простой способ создания первого поколения, где генерировалась полностью случайная выборка точек из энергетического ландшафта. Так, на ландшафт помещались случайные точки, которые, затем, проверялись на соответствие ограничениям, после чего лучшие точки добавлялись в поколение. Если же какая-то информация о структуре уже имеется из эксперимента или других данных, например, объём элементарной ячейки или параметры решётки, то она может быть использована в качестве ограничений при глобальной оптимизации. Также можно добавить в первое поколение «затравку» – структуру, на основе которой будет производиться решение поставленной задачи.

Однако полностью случайная выборка для создания больших структур не является оптимальным решением, т.е. это приводит к созданию структур с довольно высокой энергией и низким параметром порядка, аморфным структурам. Наиболее оптимальным решением является использование 230 пространственных групп симметрии для создания первого поколения структур [290]. Для создания каждой структуры одна из 230

пространственных групп симметрии, совместимая с заданным числом атомов, выбирается случайным образом. Под выбранную группу симметрии задается подходящая форма элементарной ячейки. Каждый атом случайным образом помещается на одну из позиций Уайкоффа (Wyckoff), после чего мультиплицируется с помощью соответствующих операций симметрии. В более поздних версиях для создания первого поколения структур используется база данных топологий кристаллических структур, что значительно увеличивается эффективность предсказания кристаллических структур [291].

Критически важным является наличие большого разнообразия структур в первом поколении. Для больших структур (с количеством атомов в элементарной ячейке больше 30) достижение этого условия может быть затруднено, т.к. вероятность создания отличных друг от друга структур уменьшается с увеличением количества атомов, поэтому структуры могут быть похожи друг на друга. Для решения этой проблемы существует опция разбиения выбранной элементарной ячейки на несколько подъячеек (ячеек меньшего размера), которые случайным образом заполняются атомами, а потом копируются на всю ячейку. Такие структуры имеют более высокую трансляционную симметрию и более упорядочены, что ведет к повышению разнообразия первого поколения.

Важной особенностью программного кода USPEX является возможность предсказания кристаллических структур с различной стехиометрией, т.е. поиск структур переменного состава. Каждая из случайно сгенерированных структур первого поколения имеет определённый состав, случайным образом выбранный из всех возможных составов. Ограничением на состав служит максимальное количество атомов в элементарной ячейке для поиска. В этом случае структуры сравниваются не по энергии (энтальпии), а по энергии образования (энтальпии образования). Структуры, имеющие наименьшую энергию образования

среди изостехиометричных определяют линию декомпозиции (*convex hull*), которая, в свою очередь, определяет термодинамически стабильные составы в данной системе при заданных внешних условиях.

Как отмечалось ранее, важную роль в создании последующих поколений новых структур, и, значит, во всем процессе предсказания кристаллических структур играют вариационные операторы. Так, остановимся более детально на четырёх основных вариационных операторах, используемых в процессе предсказания кристаллических структур в программном пакете USPEX.

2.4.1. Оператор наследственности

Для работы оператора наследственности выбираются две структуры, которые будут играть роль «родительских» структур в создании новой. Оператор использует часть каждой из структур, которая содержит максимальное количество уникальной информации о ней, а именно, относительные положения ближайших атомов. Оператор наследственности использует и совершенствует уже накопленную ранее информацию о системе, появившуюся в ходе работы алгоритма [284,288,289]. На Рис. 2-2 представлен пример работы оператора наследственности в процессе создания новой кристаллической структуры постперовскита $MgSiO_3$.

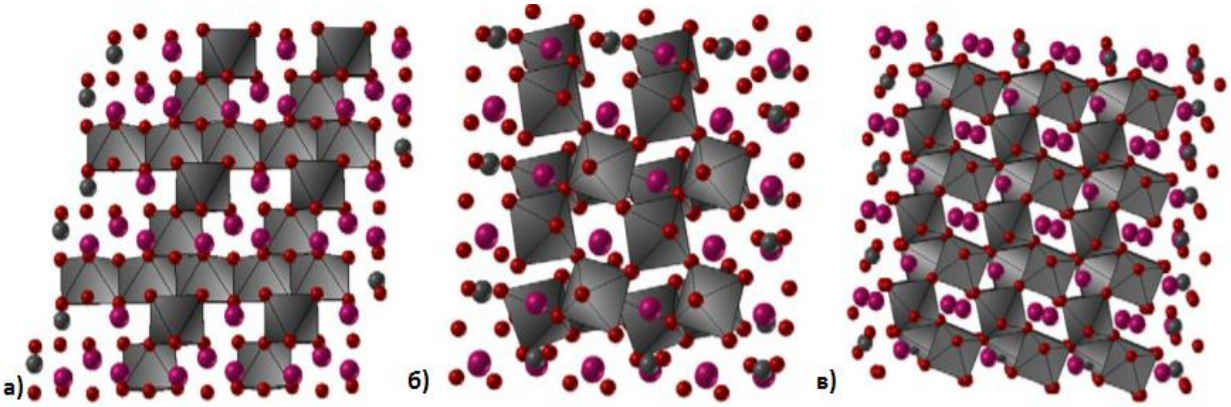


Рис. 2-2. Пример действия оператора наследственности [284,288,289].

У «родителя» выбирается случайным образом один из векторов решетки – $\vec{a}_{ch}$. Далее случайным образом генерируется число от 0 до 1, которое добавляется к соответствующим координатам, все атомы сдвигаются относительно векторов решетки. Далее определяется случайное число *x* между 0 и 1. Из первого «родителя» берутся атомы от 0 до *x* вдоль $\vec{a}_{ch}$, из второго – от *x* до 1. После чего две части соединяются вместе, сравнивается число атомов с требуемым и, при необходимости, лишние атомы случайным образом убираются. После этого структура локально оптимизируется.

Для крупных структур можно использовать больше двух «родителей» в операторе наследственности, тогда «дочерняя» структура будет состоять из частей каждой структуры.

2.4.2. Оператор мутации кристаллической решётки

Здесь используется одна структура для создания новой. Вектор решётки $\vec{a}$ трансформируется в новый вектор $\vec{a}'$ по правилу:

$$\vec{a}' = [I + \epsilon_{ij}]\vec{a}, \qquad (2\text{-}111)$$

где I – единичная матрица, а ϵ_{ij} – симметричная матрица деформации:

$$\left[I+\epsilon_{ij}\right]=\begin{bmatrix}1+\epsilon_{11} & \frac{\epsilon_{12}}{2} & \frac{\epsilon_{13}}{2}\\ \frac{\epsilon_{12}}{2} & 1+\epsilon_{22} & \frac{\epsilon_{23}}{2}\\ \frac{\epsilon_{13}}{2} & \frac{\epsilon_{23}}{2} & 1+\epsilon_{33}\end{bmatrix}, \quad (2\text{-}112)$$

Удлинения – случайные величины, распределенные по нормальному закону с нулевым средним, $\epsilon_{ij}\sim N\left(0,\sigma^2_{lattice}\right)$. Мутация положений атомов достигается через добавление к координатам нормально распределенных случайных величин $N\left(0,\sigma^2_{lattice}\right)$.

Данный оператор позволяет исследовать ближайшие области энергетического ландшафта. Иногда одинаково хорошие структуры имеют разные кристаллические решётки. При приведении решётки к оптимальному виду часть решений может быть исключено. Таким образом, оператор мутации решётки способствует увеличению разнообразия типов и форм кристаллических решеток в поколении. Наглядное изображение работы оператора мутации кристаллической решётки показано на Рис. 2-3.

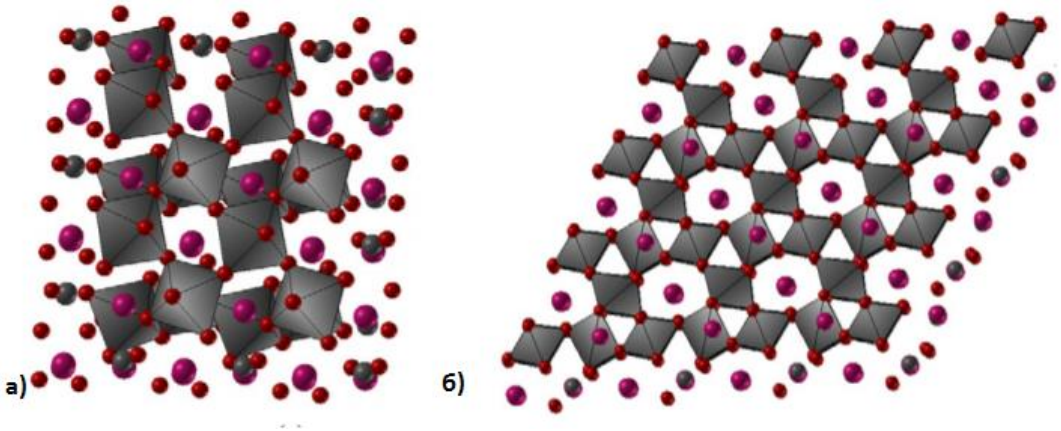


Рис. 2-3. Пример действия оператора мутации кристаллической решётки [284,288,289].

2.4.3. Оператор мутации мягких мод

Название оператора происходит от английского *Soft Mode Mutation* – мутация мягкой моды. Данный оператор сдвигает атомы вдоль собственных векторов мягкой колебательной моды [292]. Если же структура уже была получена ранее, с использованием оператора мутации мягких мод, и атомы

были сдвинуты вдоль определенной моды, то оператор использует следующую по частоте невырожденную моду. Особенностью оператора является построение динамической матрицы, с помощью которой рассчитываются мягкие моды [293]. Этот оператор особенно хорошо подходит для улучшения целевой функции крупных структур первого поколения.

2.4.4. Оператор перестановки

Оператор перестановки (*Permutation*) заменяет атом одного типа на атом другого типа в выбранной структуре. Целью оператора перестановки является поиск оптимального расположения атомов в ячейке. Очевидно, что он подходит только для систем, где есть разные типы атомов (см. Рис. 2-4)

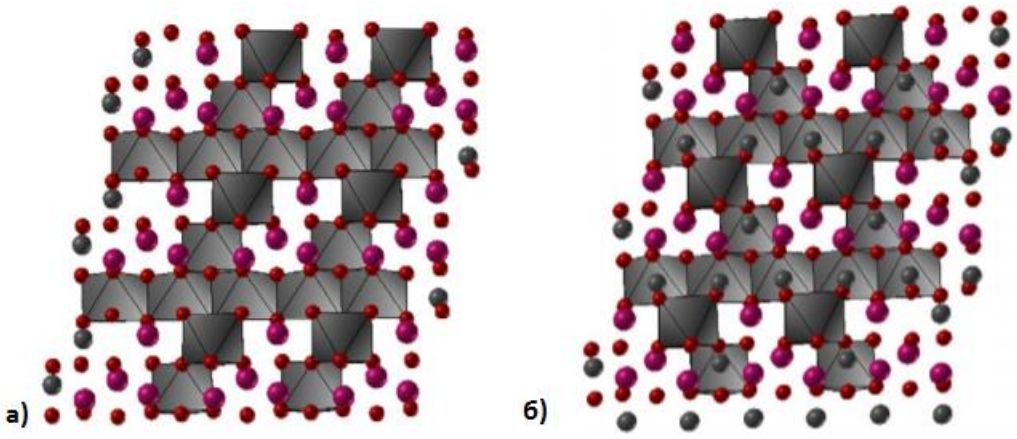


Рис. 2-4. Пример действия оператора перестановки [284,288,289].

2.4.5. Функция «отпечатка пальца» (fingerprint)

В ходе работы эволюционные алгоритмы могут попасть в ловушку, т.е. после поиска одного решения в локальном минимуме алгоритм может остаться в нём и не дойти до глобального минимума. Такое может происходить вследствие того, что новое поколение из хороших структур генерируется в энергетической окрестности «родительских» структур, заполняя поколения своими копиями и снижая разнообразие. Такое часто случается для энергетических ландшафтов, имеющих большое количество

локальных минимумов, окруженных относительно неглубокими областями, и отделенными друг от друга высокими барьерами. Поэтому, если ввести способ определения похожих структур и удалять их из популяции, то поиск структур станет более качественным. Самый распространенный подход к определению геометрически похожих структур – использовать радиальную функцию распределения.

В эволюционном алгоритме предсказания кристаллических структур USPEX используется функция *fingerprint* [294], которая определяется матрицей, каждый элемент которой является функцией:

$$F_{AB}(R) = \sum_{A_i} \sum_{B_j} \frac{\delta(R - R_{ij})}{4\pi R_{ij}^2 \frac{N_A N_B}{V} \Delta} - 1, \qquad (2\text{-}113)$$

где N_A и N_B – число атомов каждого типа, V – объем элементарной ячейки, R_{ij} – расстояние между атомами i и j, $\delta(R - R_{ij})$ – дельта-функция, сглаживающая функцию $F_{AB}(R)$, Δ – параметр дискретизации. Двойное суммирование производится по всем i-м атомам типа A внутри элементарной ячейки, и по всем j-м атомам типа B, находящися на расстоянии меньше, чем R_{max} друг от друга.

Функция *fingerprint* имеет ряд замечательных свойств, делающих её удобной для решения поставленной задачи. Функция строится только на основании геометрии каждой структуры, энергия структуры никаким образом не учитывается, см. (2-117). Также эта функция инвариантна относительно сдвига системы координат, вращений и отражений. Она зависит только от межатомных расстояний. Однако, она чувствительна к различным расположениям атомов. Используя функции *fingerprint* двух структур, можно измерить их сходство между собой, рассчитав расстояние между двумя значениями функций, например, посчитав косинусное расстояние между ними. Косинусное расстояние между двумя функциями *fingerprint* FP_i и FP_j для структур i и j определяется следующим образом:

$$d_{ij} = 0{,}5 \cdot (1 - \frac{FP_i FP_j}{\|FP_i\|\|FP_j\|}). \quad (2\text{-}114)$$

Таким образом, можно определять сходные структуры, и далее решать, оставлять их в поколении или удалять. Сравнение структур позволяет улучшить отбор из каждого поколения. Например, это позволяет игнорировать все похожие и выбирать только разные структуры, чтобы увеличить разнообразие. Две структуры рассматриваются как похожие, если расстояние между их функциями *fingerprint* меньше определенного предела.

Функции «отпечатков пальцев» (*fingerprint*) также играют важную роль в улучшении работы оператора наследственности. В большинстве случаев дочерние структуры, получаемые от двух структур из разных локальных минимумов, будут довольно плохими, т.к. будут располагаться в высокоэнергетической зоне между минимумами (см. Рис. 2-5). Чтобы этого избежать, необходимо задать порог максимального различия между структурами, превышая который структура не будет выбрана в качестве родительской для нового поколения.

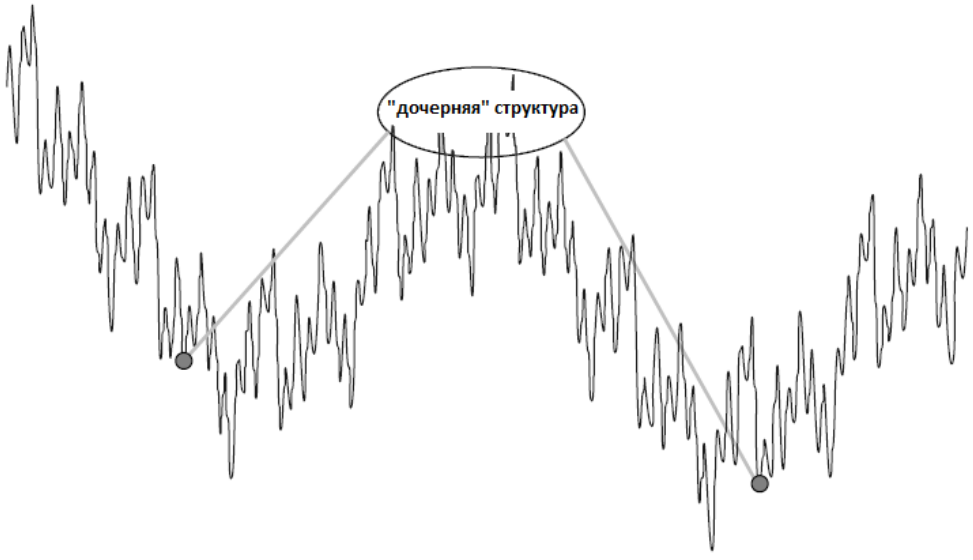


Рис. 2-5. Графический пример того, как две родительские структуры из разных областей вокруг локальных минимумов могут привести к

образованию дочерней структуры, находящейся в высокоэнергетической области энергетического ландшафта.

В качестве примера того, как выглядит функция *fingerprint*, на Рис. 2-6 изображена функция для системы Ga-As [295]. Вдоль оси X отложено расстояние, отсчитываемое от одного из атомов системы, а вдоль оси Y – частота встречаемых атомов относительно случайного распределения.

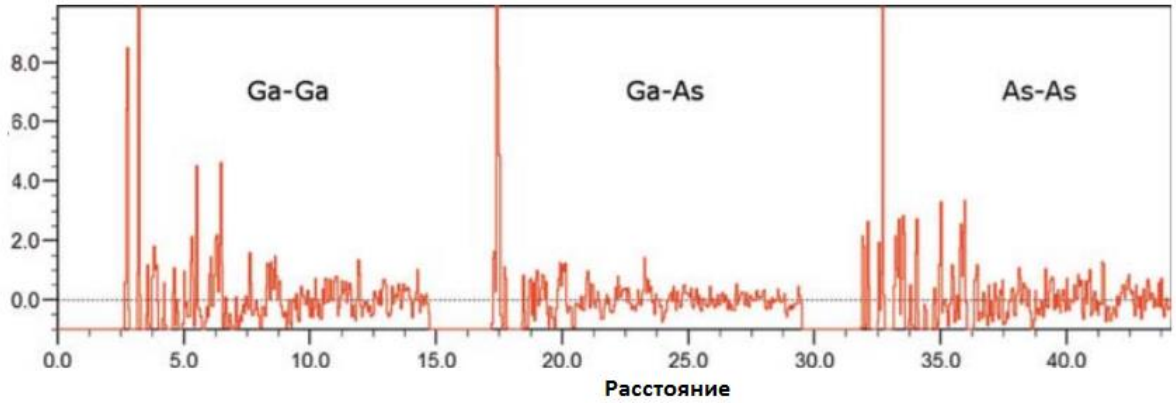


Рис. 2-6. Пример функции *fingerprint* для системы Ga-As [295].

2.5. Расчёт твёрдости материалов

Твёрдость — это свойство материала, определяющее способность сопротивляться проникновению в него другого, более твёрдого тела. В экспериментах твёрдость измеряется по отношению величины нагрузки к площади поверхности отпечатка, оставленного индентором. Измеряемая твёрдость всегда зависит от нагрузки, которая прикладывается к индентору. Поэтому, как правило, при измерениях используются разные нагрузки в диапазоне 0,49-4,9 Н. Твёрдость является комплексной характеристикой материала, т.к. она зависит от предела текучести вещества, упругой жёсткости, пластичности, прочности, трещиностойкости, вязкости и т.д. Поэтому твёрдость не может быть непосредственно вычислена с помощью атомистического моделирования или расчётов из первых принципов. Кроме того, не существует аналитических выражения для теоретического расчёта

твёрдости, т.к. микро- и наноиндентирование материала, а также его разрушение являются нелинейными процессами механических деформаций. Поэтому единственным, на сегодняшний день, способом является использование полуэмпирических моделей, позволяющих оценивать твёрдость кристаллических соединений исходя из их структурных данных или упругих модулей.

2.5.1. Модель Чена

Одной из наиболее известных моделей является полуэмпирическая модель, разработанная С.-Ц. Ченом (Chen) и др. [296], в которой твёрдость материала определяется из расчёта объёмного и сдвигового модулей материала.

Известно, что экспериментально твёрдость определяется по отношению величины нагрузки к площади поверхности отпечатка индентора. В случае индентора Виккерса имеет следующее выражение:

$$H_v = \frac{2F\sin(\theta/2)}{d^2}, \quad (2\text{-}115)$$

где F – нагрузка, d – усреднённая диагональ отпечатка, θ – средний угол между противоположными гранями алмазного индентора в виде пирамиды с квадратным основанием (индентор Виккерса).

Сдвиговый модуль для индентора определяется из соотношения [296]:

$$G = \frac{2F}{d^2 tan^2(\alpha)}, \quad (2\text{-}116)$$

где α – угол между основанием и гранью пирамиды.

Объединив уравнения (2-115) и (2-116) можно получить выражение для твёрдости по Виккерсу через сдвиговый модуль и геометрические параметры индентора:

$$H_v = G \cdot\ tan^2(\alpha) \cdot \sin(\theta/2) = 0{,}92 \cdot G\ \cdot tan^2(\alpha), \quad (2\text{-}117)$$

где $\sin(\theta/2)$ определяется геометрией индентора. Для случая индентора Виккерса θ = 136°, тогда sin(θ/2) = 0,92 [296].

В данной модели было сделано предположение, что глубина индентирования пропорциональна сдвиговому модулю материала (G), в то время как ширина образуемого отпечатка должна быть пропорциональна объемному модулю (B) [296]. Таким образом, принимая во внимание, что $\tan(\alpha) \propto G/B$, имеем:

$$H_v \propto G(G/B)^2. \qquad (2\text{-}118)$$

Имеющиеся данные об экспериментально измеренной и теоретически оцененной (другими методами) твёрдости и других механических свойств большого числа материалов были аппроксимированы уравнением (2-118), после чего оно приобрело следующий вид [296]:

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585}\text{-}3, \qquad (2\text{-}119)$$

где $k = G/B$ – это модуль Пуга (Pough ratio). Таким образом, уравнение (2-119) определяет взаимосвязь между объёмным и сдвиговым модулями материала и твёрдостью по Виккерсу.

2.5.2. Модель Ляхова-Оганова

Еще одна модель расчёта твёрдости, предложенная А.О. Ляховым и А.Р. Огановым [297], позволяет предсказывать величину твёрдости материалов, в том числе низкосимметричных и слоистых, основываясь на электроотрицательности, ковалентном радиусе атомов, входящих в состав материала и длине связи между атомами [297].

В данной модели электроотрицательность атомов i и j, участвующих в образовании связи k, вычисляется [297] из количества валентных электронов n_i, n_j и ковалентного радиуса R_i, R_j:

$$\chi_i^k = 0{,}481\frac{n_i}{R_i + \Delta_k/2}, \qquad \chi_j^k = 0{,}481\frac{n_j}{R_j + \Delta_k/2} \qquad (2\text{-}120)$$

где $\Delta_k = R_k - R_i - R_j$. Валентность связи в соединении может быть вычислено с использованием модели Брауна [298]:

$$s_i^k = \frac{v_i \exp(-\Delta_k/0{,}37)}{\sum_{k'} \exp(-\Delta_{k'}/0{,}37)}, \quad (2\text{-}121)$$

где сумма в знаменателе идет по всем связям k', которые образует атом i.

Средняя энергия удерживания электронов на связи и её ионность могут быть определены следующим образом:

$$X_k = \sqrt{\frac{\chi_i^k \chi_j^k}{CN_i^k CN_j^k}}, \qquad f_k = \frac{|\chi_i^k - \chi_j^k|}{4\sqrt{\chi_i^k \chi_j^k}}, \quad (2\text{-}122)$$

где CN_i^k – эффективное координационное число атома i [297]. Тогда, твёрдость материала может быть определена как [297]

$$H_v = \frac{423{,}8}{V} n \left(\prod_{k=1}^{n} N_k X_k e^{-2{,}7 f_k} \right) - 3{,}4, \quad (2\text{-}123)$$

где V – объем элементарной ячейки, N_k – количество связей типа k. Коэффициенты 423,8, 2,7 и -3,4 получены в работе [299] путём аппроксимирования экспериментальных данных.

2.5.3. Модель Гао

В 2003 Ф. Гао (Gao) и др. [300] разработали эмпирическую модель, способную предсказывать твёрдость по Виккерсу различных ковалентных кристаллов. Идея предложенной модели заключается в том, что твёрдость кристалла должна быть прямо пропорциональна количеству химических связей в элементарной ячейке (N_a) и ширине запрещенной зоны кристалла E_g [300]:

$$H_v = A \cdot N_a \cdot E_g, \quad (2\text{-}124)$$

где A – эмпирический коэффициент пропорциональности.

Уравнение (2-124) может быть использовано для расчёта твёрдости только ковалентных кристаллов. Для других типов кристаллов необходимо

учитывать ионный вклад [300]. Таким образом, ширина запрещенной зоны кристалла может быть представлена в следующем виде:

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2, \quad (2\text{-}125)$$

где E_g – запрещенная зона, E_h – ковалентный вклад в запрещенную зону, C – ионный вклад [300]. Ковалентный вклад в запрещённую зону определялся эмпирическим путём [301] как:

$$E_h = \frac{39{,}74}{d^{2{,}5}}, \quad (2\text{-}126)$$

где d – длина химической связи в кристалле.

В случае чисто ковалентных кристаллов ионный вклад равен нулю [300] и расчёт твёрдости проходит при условии $E_g = E_h$.

Используя вышеописанные формулы и соотношения, можно получить выражение, позволяющее определять твёрдость по Виккерсу различных материалов:

$$H_v = 556 \cdot \frac{N_a e^{-1{,}191 f_i}}{d^{2{,}5}}, \quad (2\text{-}127)$$

где$f_i = 1 - E_h^2/E_g^2$ – степень ионности химической связи.

2.5.4. Модель Симунека

Еще одна модель расчёта твёрдости была предложена А. Симунеком (Šimůnek) и др. [302], которая также является полуэмпирической и основанной на расчёте прочности связи в кристалле:

$$S_{ij} = \sqrt{e_i e_j}/\left(d_{ij} n_{ij}\right), \quad (2\text{-}128)$$

где $e_i = Z_i/R_i$ – эталонная энергия, Z_i – количество валентных электронов атома i, R_i – радиус атома, n_{ij} – количество связей между атомом i и соседним атомом j с длиной d_{ij}. В качестве радиуса атома выбирается радиус сферы, центр которой расположен в центре атома i, при этом заряд сферы должен быть равен заряду валентных электронов. Таким образом, предполагается, что твёрдость монокристаллического материала будет

пропорциональна количеству химических связей в элементарной ячейке и их прочности [302].

В случае двухкомпонентной системы будет наблюдаться разница между значениями e_i и e_j. Увеличение разницы между e_i и e_j приводит к уменьшению прочности связи. Эта разница может быть описана через экспоненциальный фактор $\exp(-\sigma f_e)$, где

$$f_e = 1 - \left[2\sqrt{e_i e_j}/(e_i + e_j)\right]^2. \quad (2\text{-}129)$$

Для многокомпонентных соединений выражение для твёрдости по Виккерсу записывается в виде геометрической суммы всех бинарных соединений, входящих в материал [302]. Таким образом, для системы, имеющей n различных типов химических связей с прочностью связи S_{ij}, выражение для твёрдости будет иметь следующий вид [302]:

$$H_v = \frac{C}{\Omega} n \left[\prod_{i,j=1}^{n} N_{ij} S_{ij}\right]^{1/n} e^{-\sigma f_e},$$
$$f_e = 1 - \left[k \left(\prod_{i=1}^{k} e_i\right)^{1/k} \Big/ \sum_{i=1}^{k} e_i\right]^2, \quad (2\text{-}130)$$

где N_{ij} – количество различных химических связей между атомами i и j в системе, k – количество различных типов атомов в системе.

Данная модель инвариантна по отношению к типам химических связей в соединении, однако она будет плохо работать для металлов и сплавов, вследствие особенностей металлической связи. Разрыв химической связи в металлах теряет смысл вследствие присутствия электронного газа, который выполняет роль отрицательно заряженного «клея» для положительно заряженных ионов. Поэтому рассчитанная твёрдость по модели Симунека для металлов будет выше, чем экспериментально измеряемая величина.

2.5.5. Модель Мажника-Оганова

Недавно была разработана новая более точная модель для расчёта твёрдости [303], основанная на модели Чена (см. раздел 2.5.1). Переписав формулу (2-119) для твёрдости по модели Чена через модуль Юнга и коэффициент Пуассона [303] имеем

$$H_V = 2\left(\frac{9E(1-2\nu)^2}{8(1+\nu)^3}\right)^{0{,}585} - 3. \tag{2-131}$$

Можно заметить, что твёрдость может быть выражена через некий эффективный упругий модуль E_{eff}, который характеризует упругий тензор [303]:

$$E_{eff} = \chi(\nu)E, \tag{2-132}$$

где $\chi(\nu)$ – безразмерная функция коэффициента Пуассона, E – это Модуль Юнга материала.

Анализируя формулу (2-132) можно постить более точную модель для оценки твёрдости материалов:

$$H_V = \gamma_0\chi(\nu)E, \tag{2-133}$$

где $\gamma_0 = 0{,}096$. При этом $\chi(\nu)$ является рациональной функцией, построенной путём аппроксимирования имеющихся экспериментальных данных:

$$\chi(\nu) = \frac{1 - 8{,}5\nu + 19{,}5\nu^2}{1 - 7{,}5\nu + 12{,}2\nu^2 + 19{,}6\nu^3}. \tag{2-134}$$

Учитывая, что в данной модели в явном виде присутствует коэффициент Пуассона, она может достаточно корректно описывать твёрдость и ауксетических материалов (т.е. материалов, имеющих отрицательный коэффициент Пуассона) [303].

2.5.6. Сравнение моделей твёрдости

Сравнение всех вышеописанных моделей твёрдости для ряда материалов приведено в Табл. 2-1.

Табл. 2-1. Твёрдость различных материалов в ГПа, рассчитанная различными полуэмпирическими моделями.

Состав	Модель Чена [296]	Модель Гао [301]	Модель Симунека [302]	Модель Ляхова-Оганова [297]	Модель Мажника-Оганова [303]	Эксперимент
C (алмаз)	95,7	93,6	95,4	89,7	98,9	96±5 [10] 90 [12]
Si	11,8	13,6	11,3	13,4	7,7	12 [304]
c-BN	65,2	64,5	63,2	49,8	71,4	66 [304] 63±5 [197]
WC	33,4	26,4	21,5	22,7	35,0	30 [11]
AlN	18,4	21,7	17,6	15,8	13,9	18 [305]
SiO_2 (стишовит)	29	34	31	33,8	28,1	33 [306]
BC_2N	75,4	78	71,9	69,9	77,1	76 [307]
TiN	22,6	19,2	20,8	19,4	20,9	17,6 [308]

Все используемые полуэмпирические модели твёрдости показывают примерно одинаковые значения для твёрдости алмаза (~92 ГПа), однако в ряде экспериментальных работ измеренная твёрдость алмаза варьировалась от 140 до 170 ГПа в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности алмаза [197]. Полученное различие между вычисленными и экспериментальными данными объясняется тем, что все модели параметризованы под усреднённое значение твёрдости по всем кристаллографическим направлениям алмаза, которое и находится в диапазоне от 90 до 96 ГПа [10–12].

Более детальное сравнение полуэмпирических моделей твёрдости Чена и Ляхова-Оганова приведено в обзорной работе [17], где проводился расчёт твёрдости для большого количества боридов переходных металлов, а также известных материалов, включая ковалентные и ионные соединения.

Полученные данные также говорят о хорошем согласии между выбранными моделями расчёта твёрдости.

Для расчета твёрдости материалов в данном диссертационном исследовании были использованы модели Чена [296] и Мажника-Оганова [303]. Объемный и сдвиговый модули были рассчитаны с использованием усреднения Фохта-Реусса-Хилла [152,153].

2.6. Расчёт трещиностойкости кристаллов

В современном материаловедении одной из важнейших характеристик материалов, используемых в различных областях промышленности и техники, наряду с твёрдостью, является трещиностойкость. Трещиностойкость определяет способность материала сопротивляться образованию трещин под действием внешней нагрузки (внешнего давления). Данная величина является крайне сложной для теоретической оценки, т.к. разрушение материала или образование трещин выходит за пределы линейного режима механических деформаций. Для определения величины трещиностойкости материала во время проведения экспериментов обычно используется линейно-упругая трещиностойкость [312]:

$$K_{Ic} = \chi \left(\frac{E}{H_v}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{a^{3/2}}, \qquad (2\text{-}135)$$

где P – приложенная нагрузка, E – модуль Юнга, H_v – твёрдость по Виккерсу, a – длина образовавшейся радиальной трещины, измеренной от центра индентора, χ – эмпирическая константа, обычно равная 0,0016 при измерениях с помощью индентора Берковича [313,314].

2.6.1. Модель Ниу-Оганова

В работе Нио (Niu) и др. [315] при исследовании корреляции между трещиностойкостью и упругими свойствами материалов была построена эмпирическая модель трещиностойкости для керамик.

Исходя из теории Гриффитса [316], сила, действующая на равновесную трещину может быть определена как:

$$\Gamma = \frac{1 - \upsilon K_I^2}{2G}, \tag{2-136}$$

где ν – коэффициент Пуассона, G – модуль сдвига, K_I – коэффициент интенсивности напряжений. Трещина распространяется за счёт разрыва химических связей, что приводит к появлению новых поверхностей. Поверхностное натяжение на краю трещины $2\gamma_s$ (γ_s соответствует поверхностной энергии материала) является силой, уравновешивающей эту упругую движущую силу. Таким образом, критическое значение коэффициента интенсивности напряжений под действием нагрузки типа *I* (нагрузка перпендикулярна к плоскости расщепления) определяется как:

$$K_g = 2\sqrt{\gamma_s G/(1-\upsilon)}. \tag{2-137}$$

Это выражение называют соотношением Гриффитса [316]. Трещина начинает распространяться при достижении коэффициента интенсивности напряжений величины K_g. При этом K_g называется теоретической трещиностойкостью [315], которая применима только к материалам без дефектов. На практике, экспериментально измеряемая трещиностойкость K_{IC} оказывается намного ниже, что обуславливает неприменимость выражения (2-137). Однако сама по себе физическая корреляция между трещиностойкостью и упругими свойствами уже даёт важную информацию (Рис. 2-7).

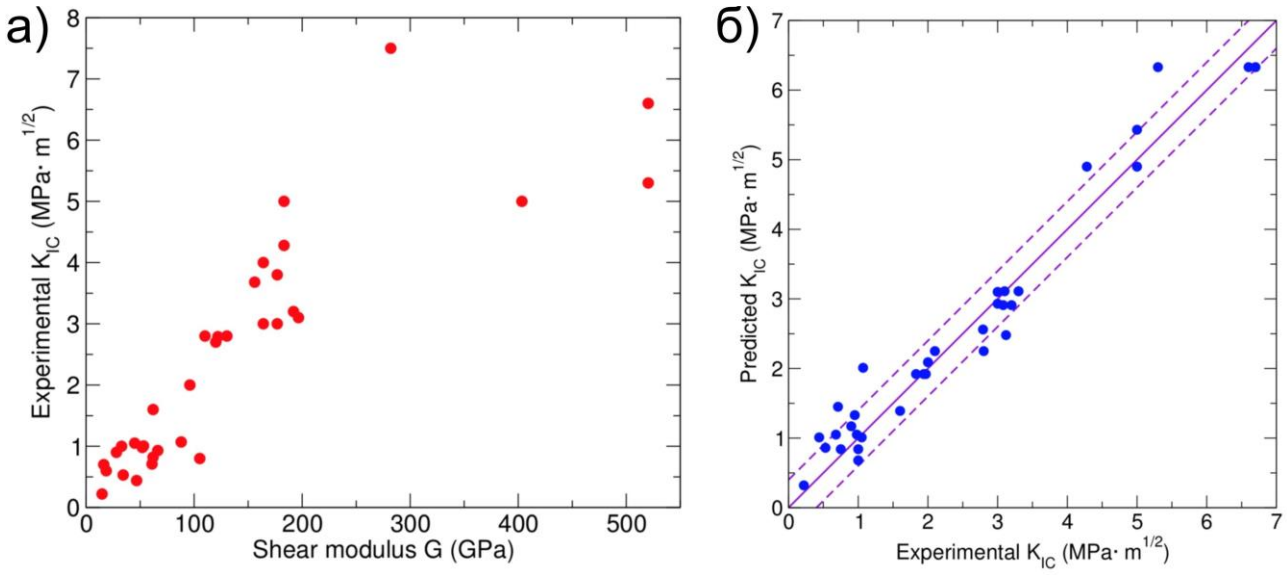


Рис. 2-7. а) Корреляция между сдвиговым модулем *G* и экспериментальным значением трещиностойкости K_{IC} [315]; б) Сравнение между экспериментальными и предсказанными значениями трещиностойкости K_{IC} для ряда керамик. Среднеквадратичное отклонение предсказанных значений от экспериментальных изображено пунктирными линиями [315].

Из Рис. 2-7а видно, что корреляция между K_{IC} и *G* не является линейной, но, как правило, K_{IC} увеличивается вместе с *G*, с коэффициентом корреляции 0,9. Поэтому, для более корректного описания имеющейся зависимости, необходимо добавить некоторую поправку к корреляции между K_{IC} и *G* [315].

Одним из возможных поправочных коэффициентов может являться хорошо известное соотношение *G/B* [317]. Чем выше значение *G/B*, тем более хрупким будет материал. В работе Пуга (Pugh) [317] было показано, что критическое напряжение при разрыве пропорционально $\sim(G/B)^{-2}$. Материалы с высокой трещиностойкостью обычно демонстрируют высокую пластичность и текучесть при высокой критической деформации. При деформации материала межатомные связи разрываются и преобразуются, что приводит к смещению атомов и скольжению атомных плоскостей. Поэтому трещиностойкость тесно связана с деформационным

потенциалом и пластичностью материалов. Таким образом, отношение *G/B* находится в положительной корреляции с трещиностойкостью K_{IC} [315].

В работе [315] путём объединения модуля сдвига *G* и отношения *G/B*, было предложено следующее эмпирическое соотношение:

$$K_{IC} \propto G \cdot (B/G)^m. \tag{2-138}$$

Кроме того, к вышеуказанному соотношению был добавлен атомный объём, чтобы получить правильную размерность K_{IC} (МПа·м$^{0.5}$), и была предложена следующая эмпирическая формула для расчёта трещиностойкости керамик, в которых преобладают ионные и ковалентные связи:

$$K_{IC} = V^{1/6} \cdot G \cdot \left(\frac{B}{G}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2-139}$$

Сравнение прогнозируемой и экспериментальной трещиностойкости графически представлено на Рис. 2-7б. Видно, что предсказанные значения очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Коэффициент корреляции между прогнозируемым и экспериментальным значениями оказался равным 0,97 [315]. Среднеквадратичное отклонение оценивается в 0,35 МПа·м$^{0.5}$. Высокий коэффициент корреляции и низкое среднеквадратичное отклонение (RMSE) указывают на надежность предложенной модели трещиностойкости.

Трещиностойкость металлов обычно на 1-2 порядка выше, чем у ионных или ковалентных материалов, что связано с меньшей чувствительностью металлической связи к трещинообразованию по сравнению с ионными и ковалентными связями. Металлическая связь как легко разрушается, так и легко восстанавливается, в то время как для ионных и ковалентных кристаллов требуется гораздо большее количество энергии для разрыва и восстановления химических связей. Для металлов рассчитанная по формуле (2-139) трещиностойкость K_{IC} оказывается

намного ниже экспериментальных значений. Для того, чтобы учесть внутренние различия между керамикой и металлами, в уравнение (2-139) был добавлен коэффициент усиления α и получена следующая формула для металлов [315]:

$$K_{IC} = (1+\alpha)\cdot V^{1/6}\cdot G\cdot\left(\frac{B}{G}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2\text{-}140)$$

Фактор усиления α должен учитывать различие между керамикой и металлами и отражать степень металличности материала. Одним из вариантов такого фактора может быть плотность состояний на уровне Ферми. Чтобы сделать плотность состояний безразмерной величиной, была выбрана контрольная шкала и рассчитана относительная плотность состояний на уровне Ферми. В качестве эталона был использован газ свободных электронов, с атомным объёмом и числом валентных электронов, соответствующих алюминию [315]. Для такой системы плотность состояний на уровне Ферми равна 0,025 (число состояний/эВ/Å^3). Таким образом, относительная плотность состояний на уровне Ферми $g(E_{\mathrm{F}})_{\mathrm{R}}$ любого металла рассчитывается относительно этой величины.

В отличие от чистых металлов интерметаллиды состоят из двух или более элементов соединенных металлической связью, поэтому взаимодействие между различными элементами должно также учитываться в модели трещиностойкости. Подходящим фактором является электроотрицательность, поскольку она описывает тенденцию атома к притяжению электронов и образованию локализованных состояний. Для соединений A_mB_n вводится коэффициент, связанный с электроотрицательностью:

$$f_{EN} = \beta\Big/\left(1+\frac{C_m^1 C_n^1}{C_{m+n}^2}\sqrt{\frac{(\chi_A-\chi_B)^2}{\chi_A\cdot\chi_B}}\right)^{\gamma}, \quad (2\text{-}141)$$

где C_m^1 , C_n^1 , и C_{m+n}^2 соответствуют числу комбинаций, χ_A и χ_B – электроотрицательности элементов A и B, соответственно. Параметры β и γ определяются на основании сравнения с экспериментальными данными для интерметаллидов, и равны 0,3 и 8 соответственно.

В выражении (2-141) учитываются как степень ионности (квадрат разности электроотрицательностей), так и сила связи (произведение электроотрицательностей).

Таким образом, коэффициент усиления α для чистых металлов и интерметаллидов может быть определен как [315]:

$$\alpha = 43 \cdot g(E_F)_R^{1/4} \cdot f_{EN}, \tag{2-142}$$

где $g(E_F)_R$ соответствует относительной плотности состояний на уровне Ферми в единице объёма.

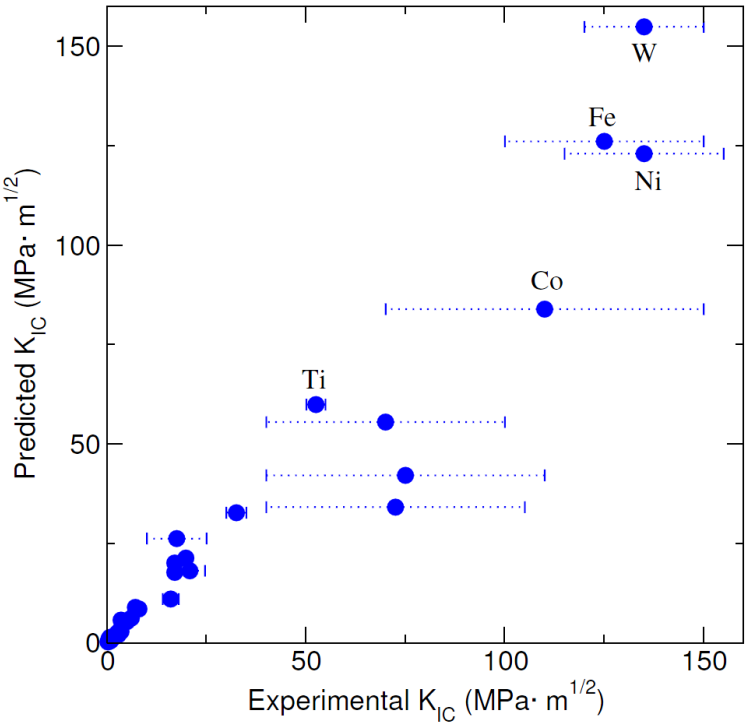


Рис. 2-8. Сравнение между экспериментальными и предсказанными значениями трещиностойкости K_{IC} для всех металлов и керамик. Ошибка

вдоль оси *x* показывает разницу в экспериментально измеренных значениях трещиностойкости [315].

Важность учёта электроотрицательности может быть показана на примере TiAl. Его относительная плотность состояний на уровне Ферми и упругие свойства сравнимы с чистыми металлами, но трещиностойкость намного ниже, чем у чистых металлов. В этом случае фактор электроотрицательности f_{EN} играет критическую роль для определения трещиностойкости подобных соединений.

Модель прогнозирования трещиностойкости (2-140) является универсальной и работает для любого типа материалов. Экспериментальное определение трещиностойкости может зависеть от многих факторов. Принимая во внимание большой разброс экспериментальных значений, результаты K_{IC}, полученные с помощью уравнения (2-140), находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными (см. Рис. 2-8).

2.6.2. Модель Мажника-Оганова

Несмотря на то, что модели трещиностойкости являются сложными, вследствие небольшого количества экспериментальных данных, в недавней теоретической работе Мажника и Оганова [303] была разработана улучшенная модель трещиностойкости, которая была ранее предложена в работе [315] (см. раздел 2.6.1). В данном случае был использован тот же подход, что и для модели твёрдости (см. раздел 2.5.5), в котором была введена безразмерная функция, зависящая от коэффициента Пуассона материала. В результате трещиностойкость материалов можно рассчитать по следующей формуле [303]:

$$K_{IC} = \alpha_0^{-\frac{1}{2}} \cdot V^{\frac{1}{6}} \cdot [\zeta(\nu)E]^{\frac{3}{2}}, \qquad (2\text{-}143)$$

где α_0 – коэффициент, который зависит от типа химического связывания в материале и измеряется в единицах давления (для ковалентных материалов

α_0 = 8840 [303]), V_0 – объем, приходящийся на один атом, $\zeta(\nu)$ безразмерная величина, являющаяся функцией коэффициента Пуассона:

$$\zeta(\nu) = \frac{1 - 13.7\nu + 48.6\nu^2}{1 - 15.2\nu + 70.2\nu^2 + 81.5\nu^3}. \quad (2\text{-}144)$$

Расчёт трещиностойкости материалов в данном диссертационном исследовании проводился с использованием обеих описанных эмпирических моделей. Рассчитанные значения трещиностойкости для алмаза, WC и c-BN хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (в скобках указаны данные по модели Ниу-Оганова): 6,2 (6,42) МПа·м^{0,5} (4-7 МПа·м^{0,5} [318–320]) для алмаза, 7,7 (5,41) МПа·м^{0,5} (5-8 МПа·м^{0,5} [321,15]) для WC, 3,8 (4,9) МПа·м^{0,5} (3,5-5 МПа·м^{0,5} [321]) для TiN и 5,4 (5,43) МПа·м^{0,5} (2-5 МПа·м^{0,5} [320,322]) для c-BN.

2.7. Расчёт упругих постоянных и их температурных зависимостей

Компонетны тензора упругих постоянных рассчитывались из зависимости деформации от напряжения путём деформации ячейки соответствующим образом с помощью уравнения:

$$C_{ij} = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \eta_j}, \quad (2\text{-}145)$$

где σ_i – компонетны тензора механических напряжений, η_j – компоненты тензора деформаций. Уравнение (2-145) может быть переписано в следующем виде:

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E_0}{\partial \eta_i \partial \eta_j}, \quad (2\text{-}146)$$

где E_0 – полная энергия структуры. Для того, чтобы учесть температурный вклад необходимо рассчитать свободную энергию Гиббса:

$$G(T,V) = E_0(V) + F_{vib}(V,T) + pV, \tag{2-147}$$

где E_0 – полная энергия системы, p – давление, F_{vib} – колебательный вклад в свободную энергию Гиббса, который вычисляется следующим образом [323]:

$$F_{vib}(V,T) = k_B T \int_{\Omega} g(\omega,V) \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] d\omega + \\ + \frac{1}{2}\int g(\omega,V)\hbar\omega d\omega. \tag{2-148}$$

Здесь $\mathrm{g}(\omega,V)$ – плотность фононных состояний в заданном объеме ячейки, которая рассчитывалась в программном пакете VASP [324–326], методом конечного смещения атомов. Фононные частоты рассчитывались программным пакетом PHONOPY [327,328].

Для материалов, имеющих высокую температуру плавления, например, бориды вольфрама (>3000 K) [329], важно учитывать ангармонические поправки (F_A) к свободной энергии Гиббса [323]:

$$G(T,V) = E_0(V) + F_{vib}(V,T) + F_A(V,T). \tag{2-149}$$

Ангармонический вклад вычисляется следующим образом [330]:

$$F_A(V,T) \approx A_2 T^2, \tag{2-150}$$

где A_2 определяется эмпирической формулой [330]:

$$A_2 = \frac{3k_B}{\Theta_H}(0{,}0078\langle\gamma\rangle - 0{,}0154\ ). \tag{2-151}$$

Здесь Θ_H – это гармоническая температура Дебая, которая определяется следующим образом [323]:

$$\Theta_H = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{5}{3}\langle\omega^2\rangle\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2-152}$$

где $<\omega^2>$ – усреднённый квадрат фононной частоты. В теории Дебая усреднённый параметр Грюнайзена определяется как

$$\langle\gamma\rangle = -\frac{dln(\Theta_H)}{dln(V)}. \quad (2\text{-}153)$$

В результате, используя уравнения (2-146) и (2-149), может быть определена температурная зависимость тензора упругих постоянных:

$$C_{ij}(T) = \frac{1}{V(T)}\frac{\partial^2 G(T)}{\partial\eta_i\partial\eta_j}. \quad (2\text{-}154)$$

Параметр Грюнайзена также может быть рассчитан из зависимости частоты фононных мод от приложенного давления [331]:

$$\gamma_i = \frac{B_0}{\omega_i}\frac{d\omega_i}{dp}, \quad (2\text{-}155)$$

где ω_i – фононная частота i-й моды, B_0 – объёмный модуль, p – давление.

Оба уравнения ((2-153) и (2-155)) дают одинаковые значения для параметра Грюнайзена с ошибкой примерно ±0.08. Например, для чистого вольфрама средний параметр Грюнайзена равен 1.76 (выражение (2-153)) и 1.68 (выражение (2-155)), оба из которых хорошо согласуются с экспериментальным значением 1.7 [329]. Параметры Грюнайзена, рассчитанные для гексагонального и кубического нитрида бора равны 0.09 и 1.02, соответственно, что находится в хорошем согласии с экспериментом (0.1 и 0.95, соответственно) [323].

2.8. Расчёт фазовых диаграмм

Фазовая диаграмма или диаграмма состояния – это графическое изображение множества возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния таких, как температура T, давление p, состав x. При комплексном исследовании возможных фаз многокомпонентной системы обычно используют

построение фазовой диаграммы в координатах (x,T) или (x,p). При рассмотрении структурных фазовых переходов первого рода рассматривают фазовую диаграмму в координатах (p,T). Таким образом, построив фазовую диаграмму, можно сказать при каких условиях будет существовать та или иная фаза вещества. Построение фазовой диаграммы необходимо в том случае, когда идёт речь, в частности, о синтезе новых материалов при высоких давлениях и температурах.

Используя теорию функционала электронной плотности можно численно рассчитать и построить фазовую диаграмму. Для этого необходимо записать выражение для свободной энергии Гиббса обеих фаз при различных давлениях и температурах [323]:

$$G(T,V) = F(T,V) + pV, \tag{2-156}$$

где $F(T,V)$ – свободная энергия Гельмгольца, p – давление, V – объем элементарной ячейки исследуемой структуры.

В точках (p,T), где разница между свободными энергиями Гиббса для обеих фаз равна нулю, фазы сосуществуют, а линия, вдоль которой наблюдается сосуществование фаз, называется линией фазового равновесия. Свободная энергия Гиббса в квазигармоническом приближении рассчитывается по формуле (2-147). Для учёта ангармонического вклада следует рассматривать дополнительное слагаемое в энергию, см. формулу (2-149).

Полученная зависимость свободной энергии Гиббса от объёма при различных температурах аппроксимируется уравнением состояний Мурнагана [332] для расчёта равновесного объёма структуры и соответствующей этому объёму свободной энергии для каждого значения температуры. Давление фазового перехода при постоянной температуре рассчитывается по формуле:

$$p = -\left(\frac{\delta F(T,V)}{\delta V}\right)_T \qquad (2\text{-}157)$$

из которого можно получить линию фазового равновесия $p(T)$.

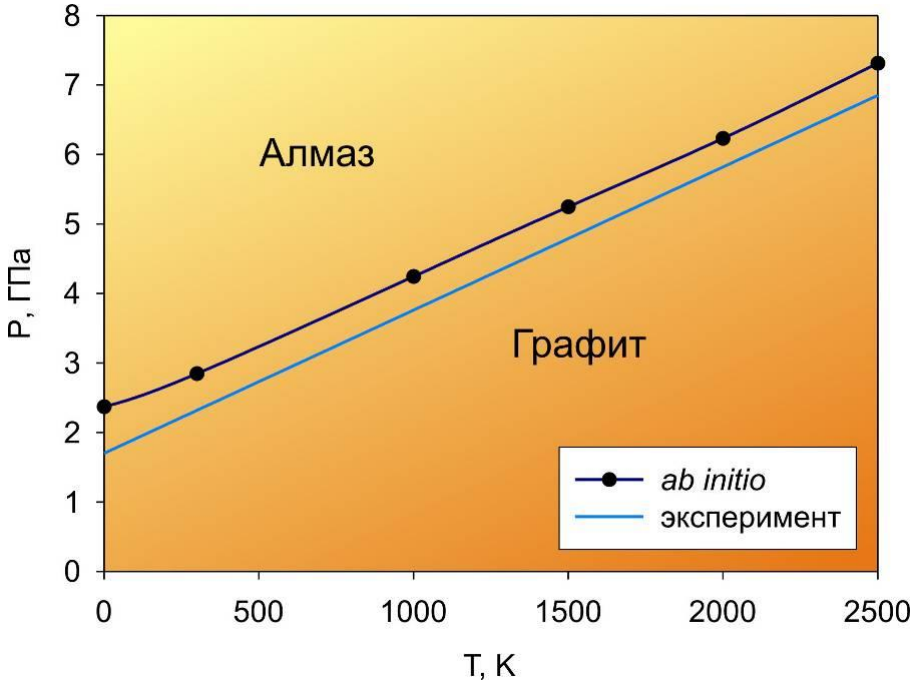


Рис. 2-9. Фазовая диаграмма графит – алмаз. Сплошная линия – экспериментальные данные [333], точки – расчёт DFT.

Для проверки вышеописанного метода, была рассчитана фазовая диаграмма графит – алмаз. Полученная фазовая диаграмма, изображенная на Рис. 2-9, достаточно хорошо совпала с экспериментальной [333], что говорит о высокой степени достоверности моделирования с помощью выбранной методики.

ГЛАВА 3. СВЕРХТВЁРДЫЙ ВЫСШИЙ БОРИД ВОЛЬФРАМА

Данная глава диссертационного исследования посвящена компьютерному поиску нового высшего борида вольфрама с помощью эволюционного алгоритма USPEX, его последующему экспериментальному синтезу, изучению его структурных особенностей и физико-механических свойств. Проведённое исследование позволяет одновременно решить сразу две задачи: фундаментальную и практическую. Фундаментальная, как отмечалось ранее в Главе 1, состоит в определении кристаллической структуры высших боридов вольфрама и является одной из актуальных фундаментальных проблем, которая не была решена на протяжении последних 60 лет. Это связано с трудностями в определении точного положения атомов бора, о которых говорилось ранее, что может привести к неправильному определению кристаллической структуры, состава, а значит и физических свойств. Практическая задача связана с разработкой новых материалов с улучшенными свойствами, способных заменить традиционные материалы, в таких областях промышленности, как добыча полезных ископаемых.

Для решения поставленных задач были использованы методы глобальной оптимизации с помощью которых были определены термодинамически стабильные и метастабильные соединения в системе W-B. Было проведено детальное исследование температурной стабильности смоделированных соединений, в том числе нового соединения – пентаборида вольфрама, с использованием квазигармонического и ангармонического приближений (Глава 2) и их механических свойств. Полученные данные о составе, структуре, стабильности и механических свойствах были использованы для целенаправленных экспериментов по синтезу нового высшего борида вольфрама с необходимой структурой и

твёрдостью, которые были проведены в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН. Таким образом, за сравнительно короткое время был разработан новый материал и получена технология синтеза этого материала, способного заменить карбид вольфрама в большом количестве приложений. Результаты исследований в данной главе опубликованы в журналах J. Phys. Chem. Lett., Письма в ЖЭТФ и Advanced Science в 2018 и 2020 годах [24,33,35]

3.1. Компьютерный поиск стабильных W-B соединений и сравнение с экспериментом

3.1.1. Кристаллическая структура и стабильность предсказанных соединений боридов вольфрама

Первый этап исследования заключался в эволюционном поиске стабильных кристаллических структур в системе W-B с помощью USPEX. Затем были рассчитаны фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования, которые изображены на Рис. 3-1а,б. На Рис. 3-1а энтальпия образования рассчитана без учёта энергии нулевых колебаний (ЭНК), в то время как на Рис. 3-1б вклад энергии нулевых колебаний был учтён, что повлияло на стабильность некоторых соединений. На полученных диаграммах видно, что все экспериментально известные соединения в системе W-B предсказаны корректно. Кроме того, были предсказаны четыре новые термодинамически стабильные кристаллические структуры (*Cm*-W_4B_3, *C2*-W_6B_5, *Pm*-W_4B_7, *Pmmn*-WB_5). По определению, термодинамически стабильное соединение имеет наименьшую энергию Гиббса (энтальпию, при 0 K) по сравнению с любым другим соединением такого же состава. Соединения, которые находятся на линии декомпозиции (выпуклой оболочке, Maxwell convex hull construction) определяются как термодинамически стабильные.

Перейдем к рассмотрению случая $T = 0$ K. Для состава WB были предсказаны обе известные фазы, именуемые α и β, с разницей в энтальпиях образования 15 мэВ/атом, см. Рис. 3-1a. Кристаллическая структура найденных соединений согласуется с экспериментальными данными также, как и разница между энтальпиями образования, которая в эксперименте равна 13 мэВ/атом [79]. Кроме того, при нулевой температуре была найдена новая $P\bar{4}2_1m$ -WB фаза, которая оказалась термодинамически более стабильной, чем α-WB с разницей в энтальпии образования 12 мэВ/атом, см. Рис. 3-1a.

Некоторые из стабильных соединений, предсказанных в работе [52], оказались метастабильными (W_2B_3, W_2B_5, WB_4), Рис. 3-1. Кроме того, в данном исследовании были предсказаны четыре новых стабильных соединения W_4B_3, W_6B_5, W_8B_7 и W_4B_7, стехиометрия которых близка к WB и WB_2 соответственно. Данные о кристаллической структуре предсказанных фаз приведены в Табл. 1 (см. Приложение).

Была обнаружена структурная схожесть кристаллических структур *Cm*-W_4B_3, *C2*-W_6B_5, *Cm*-W_8B_7 с β-WB (см. Рис. 3-2). Каждая из структур соответствует определённой концентрации упорядоченных вакансий бора. *Cm*-W_4B_3 может быть представлена в виде суперъячейки β-WB 4×2×2 с 8-ю вакансиями бора (по 2 вакансии бора в каждом слое элементарной ячейки). Вид сверху отдельного слоя β-WB с выделенными позициями вакансий бора в каждом слое показан на Рис. 3-2a. *C*2-W_6B_5 состоит из 2-х слоёв, имеющих упаковку AB, и может рассматриваться как суперъячейка β-WB 6×3×1 с 6-ю вакансиями бора (по 3 вакансии в каждом слое элементарной ячейки, см. Рис. 3-2a). Предсказанная структура *Cm*-W_8B_7 может быть описана как суперъячейка β-WB 4×2×2 с 4-мя вакансиями бора (одна вакансия бора в каждом слое элементарной ячейки). *Pm*-W_4B_7 имеет

схожую структуру с $R\bar{3}m$-WB_2 и может рассматриваться как суперъячейка 1×1×2 с двумя вакансиями бора (см. Рис. 3-2б).

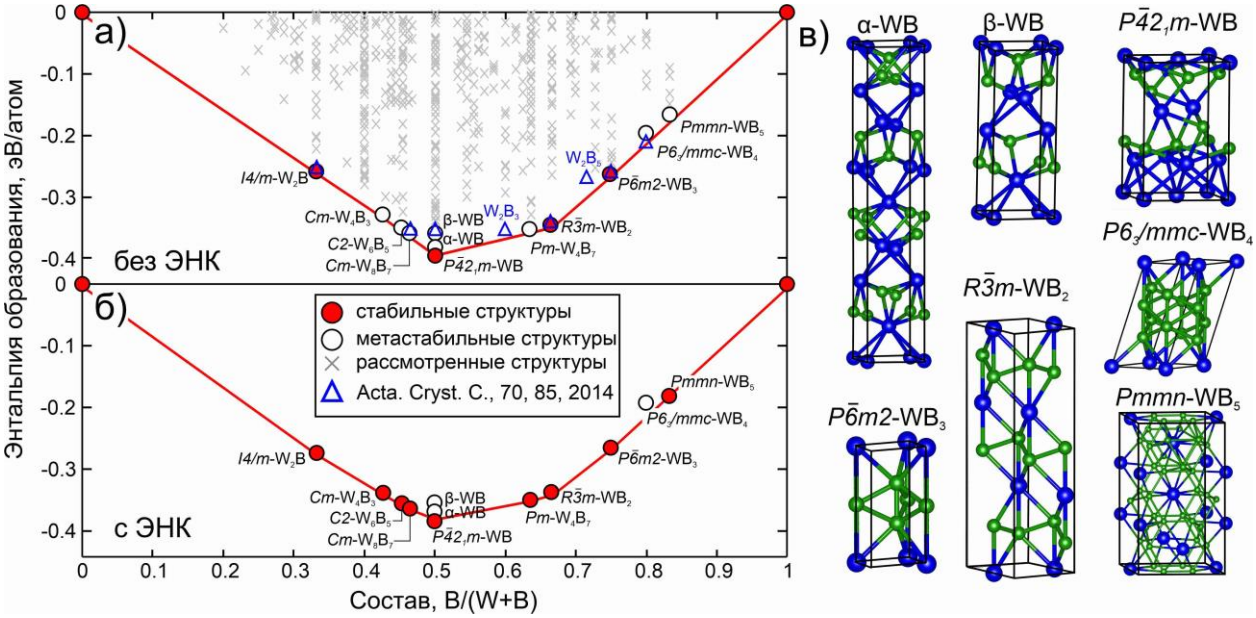


Рис. 3-1. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования (convex hull) для системы W-B, рассчитанная а) без учёта и б) с учётом вклада энергии нулевых колебаний. Закрашенные красные кружки – стабильные соединения, выколотые точки – метастабильные при 0 K, выколотые треугольники – структуры, взятые из работы [52]; в) кристаллические структуры α-WB, β-WB, $P\bar{4}2_1m$-WB и $R\bar{3}m$-WB_2, $P\bar{6}m2$-WB_3, $P6_3/mmc$ -WB_4 and $Pmmn$ -WB_5. Кристаллические структуры предсказанных соединений были построены в программном пакете VESTA [334].

Присутствие вакансий бора объясняет такую низкую симметрию этих соединений. Сходство кристаллических структур и составов приводит и к сходству их механических свойств (твёрдости и трещиностойкости). При высоких температурах можно ожидать стабилизацию одной фазы с разупорядоченным распределением вакансий бора и областью гомогенности между W_4B_3 и WB.

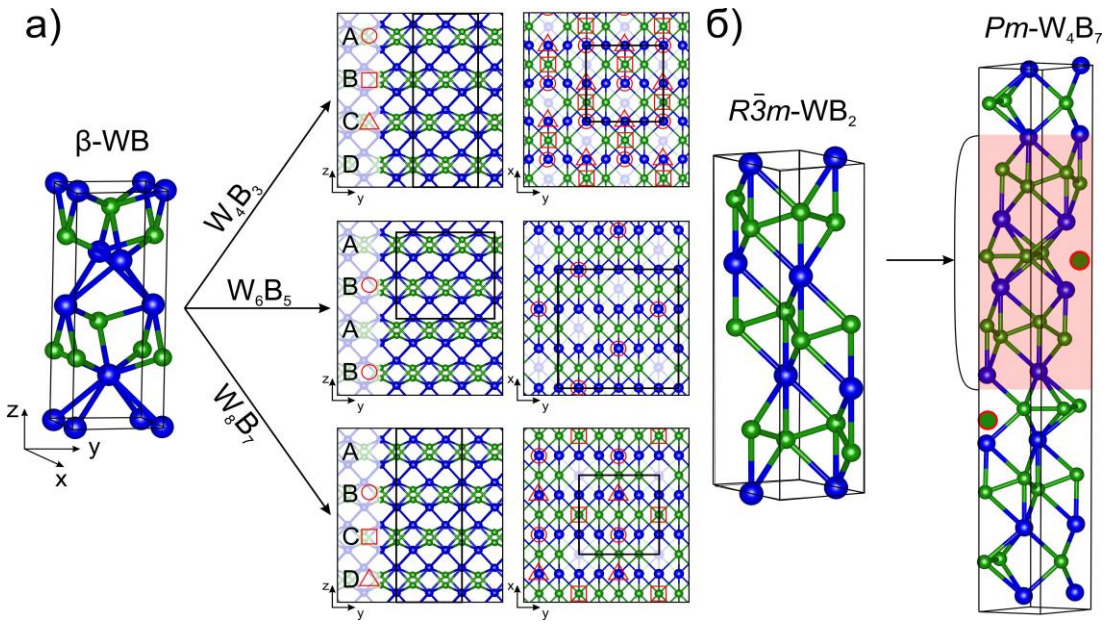


Рис. 3-2. а) Кристаллическая структура β-WB и её дефектных производных *Cm*-W_4B_3, *C*2-W_6B_5, *Cm*-W_8B_7. Красными кружками, квадратами и треугольниками на проекциях обозначены положения вакансий бора во втором, третьем и четвертом слоях структуры. Вакансии бора в первом слое показаны в явном виде; б) кристаллическая структура $R\bar{3}m$-WB_2 и её производной *Pm*-W_4B_7 с двумя вакансиями бора в элементарной ячейке, выделенными красным.

Как отмечалось ранее, существование соединений с большим содержанием бора WB_x ($x > 3$) и определение их кристаллической структуры является открытым вопросом. В более ранних исследованиях были предсказаны WB_3 и WB_4 [108,52], в то время как в данной диссертационной работе было получено, что WB_4 [52] является метастабильным соединением (находится выше линии декомпозиции на 37 мэВ/атом, без учёта ЭНК), в то время как учёт энергии нулевых колебаний также не приводит к стабилизации этого соединения (см. Рис. 3-1а,б). Так, в данном исследовании, проведённом одновременно с исследованием группы из Гуанчжоу (Guangzhou) [335], был предсказан новый высший борид вольфрама, *Pmmn*-WB_5, который является метастабильным (без учёта ЭНК). Энтальпия образования *Pmmn*-

WB_5 на 15 мэВ/атом выше линии декомпозиции (см. Рис. 3-1а), если не учитывать вклад энергии нулевых колебаний. Однако учёт энергии нулевых колебаний приводит к тому, что *Pmmn*-WB_5 становится стабильным, что видно из Рис. 3-1б.

Кристаллические структуры α-WB, β-WB, $P\bar{4}2_1m$-WB, WB_2, WB_3, WB_4 и WB_5 изображены на Рис. 3-1в. Детальное описание кристаллической структуры моноборидов вольфрама приведено ниже в разделе 3.2.

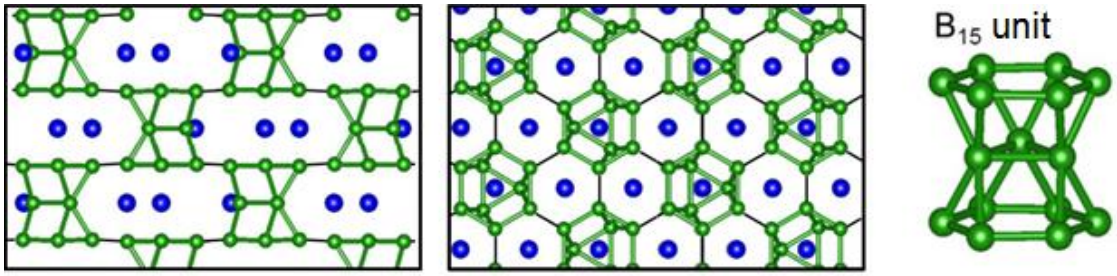


Рис. 3-3. Кристаллическая структура *Pmmn* -WB_5. Связи W-W не отрисованы для наглядности.

WB_3 имеет гексагональную решётку с одним атомом вольфрама, координированным восьмью атомами бора и шестью атомами вольфрама. Важно отметить, что WB_5 имеет необычную структуру, составленную из шестиугольных призм WB_{12} (т.е. каждый атом вольфрама координирован 12-ю атомами бора) и полых B_{15} кластеров, соединенных B-B связями в 3D-структуру (см. Рис. 3-3).

3.1.2. Механические характеристики предсказанных боридов вольфрама

Перейдем к рассмотрению механических свойств (упругих модулей, твёрдости и трещиностойкости) предсказанных соединений. Для расчёта твёрдости по Виккерсу (по модели Чена [296], раздел 2.5) и трещиностойкости [315] (см. раздел 2.6) необходимо знать их упругие постоянные. Рассчитанные упругие постоянные (см. раздел 2.7) для предсказанных боридов вольфрама приведены в Табл. 3-1. Как отмечалось

ранее, схожесть кристаллических структур и составов фаз на основе β-WB (*Cm*-W_4B_3, *C2*-W_6B_5, *Cm*-W_8B_7) должна приводить к похожим механическим характеристикам.

Табл. 3-1. Рассчитанные тензоры упругих постоянных в ГПа для предсказанных соединений

Фаза	Тензор упругих постоянных C_{ij}, ГПа	Фаза	Тензор упругих постоянных C_{ij}, ГПа
I4/m-W_2B	$\begin{pmatrix} 566.1 & 177.0 & 253.5 & 0 & 0 & 1.5 \\ & 566.1 & 253.5 & 0 & 0 & -1.5 \\ & & 514.7 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 139.2 & 0 & 0 \\ & & & & 139.2 & 0 \\ & & & & & 179.3 \end{pmatrix}$	$P\bar{4}2_1m$-WB	$\begin{pmatrix} 554.3 & 242.3 & 261.7 & 0 & 0 & 0 \\ & 554.3 & 261.7 & 0 & 0 & 0 \\ & & 513.3 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 254.1 & 0 & 0 \\ & & & & 254.1 & 0 \\ & & & & & 227.5 \end{pmatrix}$
Cm-W_4B_3	$\begin{pmatrix} 614.4 & 184.8 & 203.6 & 0 & -4.6 & 0 \\ & 594.1 & 213.2 & 0 & 19.2 & 0 \\ & & 590.4 & 0 & -19.3 & 0 \\ & & & 179.1 & 0 & -1.4 \\ & & & & 241.8 & 0 \\ & & & & & 228.3 \end{pmatrix}$	*Pm*-W_4B_7	$\begin{pmatrix} 625.1 & 131.4 & 196.8 & 0 & 35.6 & 0 \\ & 578.1 & 167.5 & 0 & -35.6 & 0 \\ & & 754.6 & 0 & -1.5 & 0 \\ & & & 222.6 & 0 & 29.7 \\ & & & & 272.4 & 0 \\ & & & & & 281.8 \end{pmatrix}$
C2-W_6B_5	$\begin{pmatrix} 641.6 & 203.5 & 178.9 & 0 & -40.1 & \\ & 614.6 & 194.6 & 0 & 19.7 & \\ & & 636.9 & 0 & 11.9 & \\ & & & 207.9 & 0 & -22.4 \\ & & & & 187.7 & \\ & & & & & 194.4 \end{pmatrix}$	$R\bar{3}m$-WB_2	$\begin{pmatrix} 588.8 & 154.6 & 115.2 & 217.9 & 0 & 0 \\ & 588.8 & 115.2 & -221.1 & 0 & 0 \\ & & 923.5 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 297.9 & 0 & 0 \\ & & & & 297.9 & 217.9 \\ & & & & & 224.6 \end{pmatrix}$
Cm-W_8B_7	$\begin{pmatrix} 616.4 & 206.7 & 201.6 & 0 & -1.3 & 0 \\ & 591.7 & 231.9 & 0 & -16.9 & 0 \\ & & 588.9 & 0 & 16.4 & 0 \\ & & & 207.1 & 0 & 1.5 \\ & & & & 237.1 & 0 \\ & & & & & 167.5 \end{pmatrix}$	$P\bar{6}m2$-WB_3	$\begin{pmatrix} 514.8 & 171.5 & 136.8 & 0 & 0 & 0 \\ & 514.8 & 136.8 & 0 & 0 & 0 \\ & & 858.2 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 261.4 & 0 & 0 \\ & & & & 261.4 & 0 \\ & & & & & 169.2 \end{pmatrix}$
α-WB	$\begin{pmatrix} 534.8 & 247.3 & 261.4 & 0 & 0 & 2.5 \\ & 534.8 & 261.4 & 0 & 0 & -2.5 \\ & & 550.9 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 221.6 & 0 & 0 \\ & & & & 221.6 & 0 \\ & & & & & 255.5 \end{pmatrix}$	$P6_3/mmc$-WB_4	$\begin{pmatrix} 563.2 & 174.6 & 154.3 & 0 & 0 & 0 \\ & 563.2 & 154.3 & 0 & 0 & 0 \\ & & 985.1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 258.7 & 0 & 0 \\ & & & & 258.7 & 0 \\ & & & & & 194.3 \end{pmatrix}$
β-WB	$\begin{pmatrix} 573.8 & 237.4 & 273.2 & 0 & 0 & 0 \\ & 583.1 & 335.4 & 0 & 0 & 0 \\ & & 475.7 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 252.7 & 0 & 0 \\ & & & & 199.6 & 0 \\ & & & & & 233.3 \end{pmatrix}$	*Pmmn*-WB_5	$\begin{pmatrix} 591.2 & 141.2 & 131.5 & 0 & 0 & 0 \\ & 630.5 & 93.2 & 0 & 0 & 0 \\ & & 635.1 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 278.7 & 0 & 0 \\ & & & & 277.6 & 0 \\ & & & & & 283.5 \end{pmatrix}$

Действительно, рассчитанный тензор упругих постоянных показывает, что для всех материалов, изоструктурных β-WB, упругие постоянные имеют близкие значения (Табл. 3-1), что приводит к одинаковым значениям твёрдости, рассчитанным с помощью эмпирической модели Чена [296] (см. Табл. 3-1).

Табл. 3-2. Механические характериктиски предсказанных соединений W-B при 0 K. Объёмный (B), сдвиговый (G) модули, твёрдость по Виккерсу (H_v) приведены в ГПа, трещиностойкость (K_{IC}) в МПа·м^{0,5}. Экспериментальные значения даны при комнатной температуре.

Фаза	B	G	H_v	K_{IC}	Фаза	B	G	H_v	K_{IC}
$I4/m$-W_2B	337	153	12,1	3,45	WB_2 (эксп.) [48]	372		27,7	
W_2B [52]	338	155	12,4		WB_2 (эксп.) [81]			21,3	
Cm-W_4B_3	335	206	22,7	3,95	$P\bar{6}m2$-WB_3	308	226	30,1	3,79
$C2$-W_6B_5	337	203	21,7	3,91	WB_3 [336]	294	240	35,9	
Cm-W_8B_7	338	195	19,9	3,82	WB_3 [337]	295	252	43,1	
α-WB	349	192	18,5	3,82	$P6_3/mmc$-WB_4	325	212	24,8	3,73
α-WB [52]	352	199	19,8		WB_4 [52]	299	217	29,0	
α-WB (эксп.) [81]			25,3		WB_4 [337]	300	102	16,8	
β-WB	300	192	22,7	3,55	WB_4 (эксп.) [50]	339		28,1-43,3	
β-WB [52]	351	190	18		WB_4 (эксп.) [48]	304		31,8	
$P\bar{4}2_1m$-WB	314	245	34,3	4,12	$Pmmn$-WB_5	287	266	45,1	4,01
Pm-W_4B_7	325	250	34,3	4,16	$P\bar{6}m2$-WC	383	292	29,6	5,37
$R\bar{3}m$-WB_2	313	248	35,8	4,06	WC [338]	383	291		
WB_2 [52]	318	266	39,7		WC (эксп.) [339]	439	302	30	
WB_2 [336]	321	274	41.3						

Соединения с большой концентрацией бора (WB_2 и WB_3) имеют высокую твёрдость по Виккерсу, равную 40 и 30 ГПа соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. Табл. 3-2). Наибольшая твёрдость (45 ГПа) принадлежит предсказанному высшему бориду вольфрама WB_5, что делает этот материал сверхтвёрдым.

Из Табл. 3-2 следует, что твёрдость и трещиностойкость смоделированных высших боридов вольфрама выше, чем у монокарбида вольфрама WC. Комбинация высокой твёрдости по Виккерсу и

трещиностойкости позволяет рассматривать высшие бориды вольфрама в качестве перспективных материалов для применения в промышленности.

Наилучшими свойствами для потенциального использования в промышленных приложениях обладает пентаборид вольфрама WB_5, имеющий наибольшую твёрдость по Виккерсу и сравнительно высокую трещиностойкость (см. Табл. 3-2). В данном случае присутствие атома металла в борной подрешётке не приводит к деградации механических свойств (по сравнению с чистым бором), а значительно их улучшает, что свзано с образованием трёхмерного каркаса бора и большого количества сильных связей W-B в структуре.

Основываясь на полученных данных, была построена диаграмма Эшби (Ashby plot) в координатах твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости, изображённая на Рис. 3-4, которая позволяет определить материал с оптимальным сочетанием твёрдости и трещиностойкости.

Предсказанные соединения обозначены красным цветом, известные сверхтвёрдые материалы (алмаз, α-B, c-BN) и твёрдые сплавы (WC, TiN) обозначены синим цветом (Рис. 3-4). Все предсказанные материалы можно разделить на две группы, откуда видно, что материалы из красной области имеют твёрдость выше, чем у WC (горизонтальная линия) с одновременно высокой трещиностойкостью, сравнимой с WC и TiN. Соединения в синей области имеют твёрдость ниже < 30 ГПа и меньшую трещиностойкость, что ограничивает их потенциальное применение в промышленности. Полученная диаграмма Эшби может служить картой для поиска материалов с уникальными механическими свойствами, потенциально пригодных для замены традиционных материалов и использования их в различных областях промышленности.

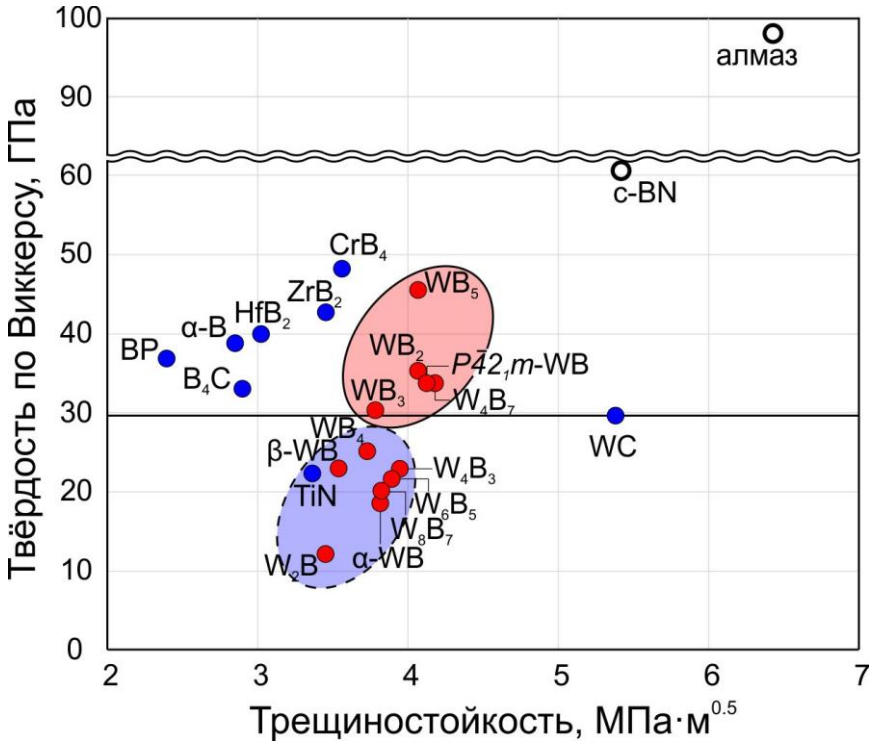


Рис. 3-4. Диаграмма Эшби (Ashby plot) в координатах твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости для предсказанных W-B соединений (красные точки) в сравнении с известными сверхтвёрдыми материалами (синие точки). Горизонтальная линия показывает значение твёрдости по Виккерсу для WC.

Альтернативной величиной, связанной с твёрдости материала, является идеальная механическая прочность на растяжение и сдвиг [340,341]. Для WB_3 и WB_5 были рассчитаны зависимости напряжения от деформации (см. Рис. 3-5). Вектора решётки обеих фаз постепенно деформировались в направлении приложенной деформации. На каждом шаге проводилась релаксация структуры таким образом, чтобы все компоненты тензора напряжений Геллмана-Фейнмана (Hellmann-Feynman), ортогональные приложенному напряжению, были менее 0.01 ГПа. Каждая зависимость напряжения от деформации имеет максимум (Рис. 3-5), который соответствует пределу прочности материала при данном типе деформации. Минимальное значение среди максимумов для

растягивающих и сдвиговых напряжений определяет идеальную механическую прочность материала.

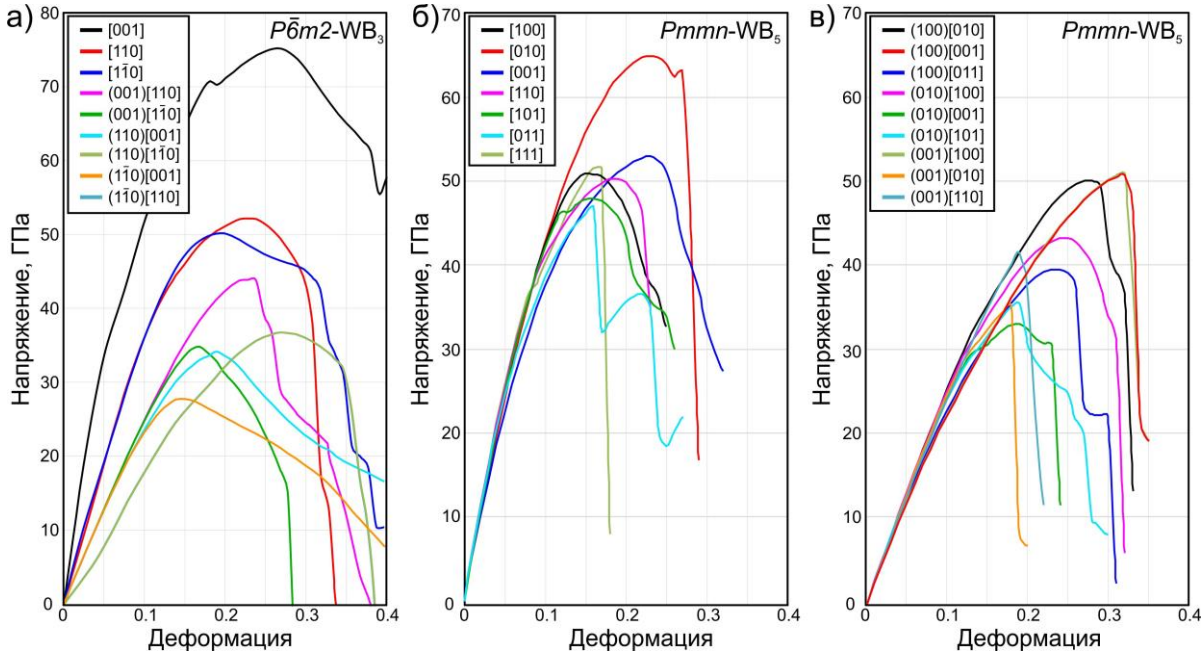


Рис. 3-5. Зависимость механического напряжения от деформации для а) $P\bar{6}m2$-WB_3 и б,в) $Pmmn$-WB_5 вдоль высокосимметричных направлений продольной и сдвиговой деформации.

В случае деформирования WB_3 (см. Рис. 3-5а) механическое напряжение значительно увеличивается и идеальное напряжение на растяжения равно 52 ГПа. Идеальное сдвиговое напряжение для WB_3 равно 28 ГПа и соответствует деформации $(1\bar{1}0)[001]$ (см. Рис. 3-5а). Идеальное напряжение на растяжение вдоль направления [011] для WB_5 (см. Рис. 3-5б) оказалось равным 54 ГПа. Для сдвиговых деформаций вдоль направления (001)[010] для WB_5 получена немного меньшая величина – 33 ГПа (см. Рис. 3-5в). Таким образом, значения идеального напряжения для WB_3 и WB_5 равны 28 и 33 ГПа соответственно.

3.1.3. Температурная стабильность предсказанных соединений

Как было показано ранее, WB_5 является термодинамически стабильным соединением при нулевой температуре и нулевом давлении,

если учитывать вклад энергии нулевых колебаний. Дополнительно было проведено детальное исследование влияния конечной температуры на стабильность предсказанных соединений при нулевом давлении. Исследование стабильности при различных давлениях было проведено одновременно нашими коллегами из Гуанчжоу [335]. Ими было показано, что внешнее давление дестабилизирует WB_5 [335].

Исследование температурной стабильности было проведено путём расчёта свободной энергии Гиббса каждого соединения в квазигармоническом (QHA) и в ангармоническом (AHA) приближениях (см. Главу 2, раздел 2.7) в диапазоне температур от 0 до 2500 K с приращением 100 K (температуры плавления α-B и W равны 2400 и 3200 K [342] соответственно). Известно, что при высоких температурах энергетически более стабильна β-фаза бора, однако её структура является неупорядоченной, что не позволило провести точное моделирование. Поэтому в данном расчёте была использована структура α-B, которая практически изоэнергетична β-фазе при низких температурах [343,344]. В результате были построены фазовые диаграммы в координатах состав-температура, изображенные на Рис. 3-6. Полученные диаграммы являются упрощёнными фазовыми диаграммами, которые не учитывают конфигурационную энтропию области конечной гомогенности и плавление (конгруэнтное, неконгруэнтное, эвтектическое). Предсказанная новая фаза моноборида вольфрама $P\bar{4}2_1m$ -WB является термодинамически стабильной только при низких температурах до 300 K (см. Рис. 3-6). При температурах выше 300 K $P\bar{4}2_1m$-WB претерпевает фазовый переход в стабильную фазу α-WB. Низкотемпературная фаза не наблюдалась в экспериментах поскольку при T < 300 K кинетика перехода в структуре $P\bar{4}2_1m$-WB очень медленная, а синтез WB осуществляется только при высоких температурах (где α-B или β-B стабильны). Более детально механизм фазового перехода $P\bar{4}2_1m$-WB в α-WB описывается в разделе 3.2.

Из Рис. 3-6а видно, что в квазигармоническом приближении α-WB переходит в β-WB при T ~ 1700 K, а при использовании ангармонического приближения температура перехода равна 2100 K (см. Рис. 3-6б), что наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными (T = 2110 K [79]).

Также было обнаружено, что соединения, близкие по составу к β-WB (*Cm*-W_4B_3, *C2*-W_6B_5, *Cm*-W_8B_7) в квазигармоническом приближении являются стабильными также при температурах ниже 300 K (см. Рис. 3-6). Использование ангармонического приближения приводит к расширению температурных диапазонов стабильности до 400 K для *Cm*-W_8B_7, *Cm*-W_4B_3 и *C2*-W_6B_5 (см. Рис. 3-6б). Аналогичная ситуация наблюдается для W_4B_7, которая является дефектной версией WB_2. Конфигурационная энтропия, как выяснилось, дополнительно стабилизирует дефектные версии WB (W_4B_3, W_6B_5, W_8B_7) и WB_2 (W_4B_7) и объединяет все фазы $WB_{(1-x)}$ и $WB_{(2-x)}$ в две фазы. Можно предположить, что экспериментальные образцы WB и WB_2 фактически содержат значительную концентрацию вакансий.

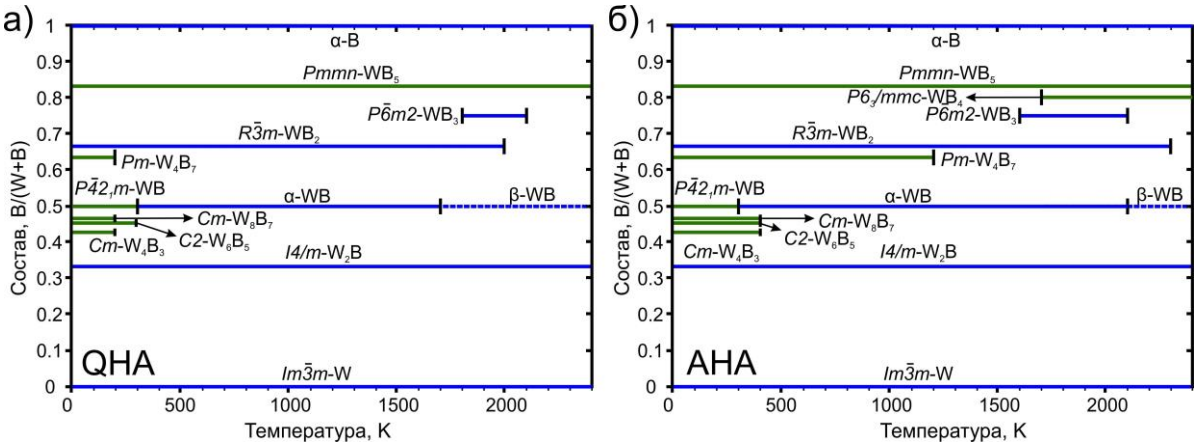


Рис. 3-6. Фазовые диаграммы состав-температура, рассчитанные в а) квазигармоническом и б) ангармоническом приближениях. Фазовые диаграммы являются упрощёнными, т.к. не учитывают конфигурационную

энтропию области конечной гомогенности и плавление (конгруэнтное, неконгруэнтное, эвтектическое).

В результате моделирования борида вольфрама WB_3, было обнаружено, что он имеет очень узкую область температурной стабильности в квазигармоническом приближении, от 1800 до 2100 K, Рис. 3-6а (1600-2100 K с учётом ангармонизма, Рис. 3-6б). Расчёты двумя методами показали, что тетраборид вольфрама, WB_4, является термодинамически метастабильным при атмосферном давлении во всем рассматриваемом температурном диапазоне (см. Рис. 3-6). Новый предсказанный высший борид вольфрама WB_5 является термодинамически стабильным во всем исследованном температурном диапазоне, т.е. он стабилен, по меньшей мере, до 2400 K (см. Рис. 3-6). Полученные данные дают основания полагать, что WB_5 может быть синтезирован экспериментально, о чём подробно описано в разделе 3.3. Это также позволяет говорить о перспективах использования нового материала при очень высоких температурах, в то время как WB_2 и WB_3 становятся неустойчивыми ниже 2000 K.

3.1.4. Температурная зависимость механических свойств

Еще одной важной проблемой является деградация механических свойств сверхтвёрдых материалов с увеличением температуры. Это важно для тех твёрдых и сверхтвёрдых материалов, которые потенциально могут использоваться в добывающей и обрабатывающей промышленности с рабочей температурой в области контакта более 1000 °C.

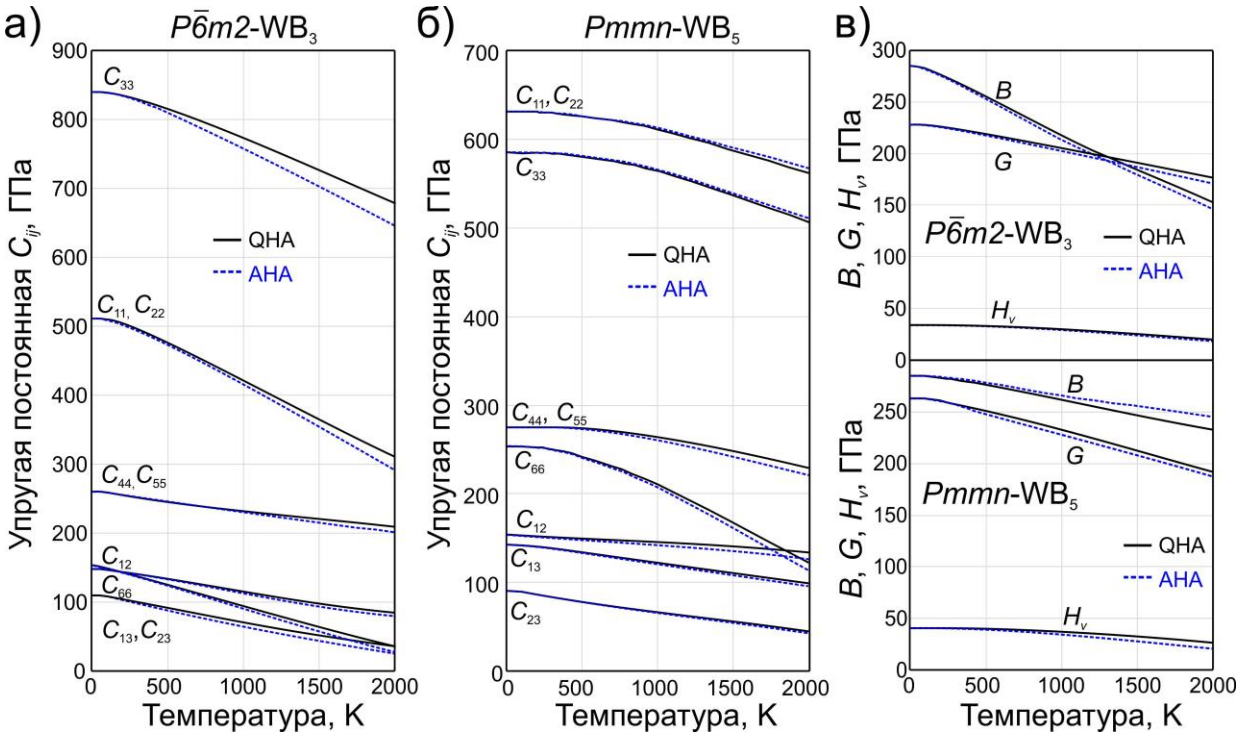


Рис. 3-7. Температурная зависимость а,б) C_{ij}, в) объёмного (B), сдвигового (G) модулей и твёрдости по Виккерсу (H_v) для WB_3 и WB_5. Данные, рассчитанные с использованием QHA и AHA изображены черными сплошными и синими штриховыми линиями соответственно.

На Рис. 3-7а,б показаны рассчитанные в данном диссертационном исследовании температурные зависимости упругих постоянных C_{ij} для боридов вольфрама WB_3 и WB_5. Видно, что все упругие постоянные зависят от температуры нелинейно. Из Рис. 3-7 видно, что область нелинейности C_{ii} (i = 1-6) для WB_5 простирается от 0 до 1000 K в отличие от WB_3, где она заканчивается уже примерно при 250 K. Уменьшение упругих постоянных с повышением температуры приводит к уменьшению объёмного и сдвиговых модулей, что в свою очередь приведёт к уменьшению твёрдости по Виккерсу (в соответствие с моделью Чена). При 2000 K WB_5, как показано на Рис. 3-7в, имеет твёрдость 27 ГПа, что все еще является очень высоким значением.

3.2. Фазовые переходы в моноборидах вольфрама

Проведённое нами исследование системы W-B показало существование новой низкотемпературной фазы моноборида вольфама [24] (см. раздел 3.1) с пространственной группой симметрии $P\bar{4}2_1m$, которая является термодинамически стабильной в области температур от 0 до 300 K. Энтальпия образования $P\bar{4}2_1m$ -WB ниже, чем у α-WB на 12 мэВ/атом. Таким образом возникает вопрос о значениях температуры и давления, при которых экспериментально можно синтезировать это соединение. В данной части диссертационного исследования приведены результаты эволюционного поиска стабильных моноборидов вольфрама при 0 K. Представлены результаты расчёта стабильности и построены фазовые (P,T) диаграммы из которых были определены области стабильности новой предсказанной фазы $P\bar{4}2_1m$-WB. Исследование путей структурных фазовых превращений было проведено методом упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB) [290]. Такой метод позволяет исследовать структурные изменения во время фазовых переходов между моноборидами. Результаты исследования опубликованы в жернале Письма в ЖЭТФ в 2020 году [33].

3.2.1. Кристаллическая структура

Результаты эволюционного поиска кристаллической структуры моноборидов вольфрама изображены на Рис. 3-8. Изменение полной энергии различных фаз моноборидов вольфрама в зависимости от номера поколения в эволюционном поиске показано на Рис. 3-8а. Видно, что три полиморфные модификации WB являются самыми низкоэнергетическими: $I4_1/amd$-WB, *Cmcm*-WB и $P\bar{4}2_1m$-WB, что согласуется с результатами из раздела 3.1. Также из Рис. 3-8а можно заметить, что разница между энергиями $I4_1/amd$-WB (α-WB) и $P\bar{4}2_1m$-WB составляет 24 мэВ/с.е., что сравнимо с разницей энергий между α и β фазами (31 мэВ/с.е.).

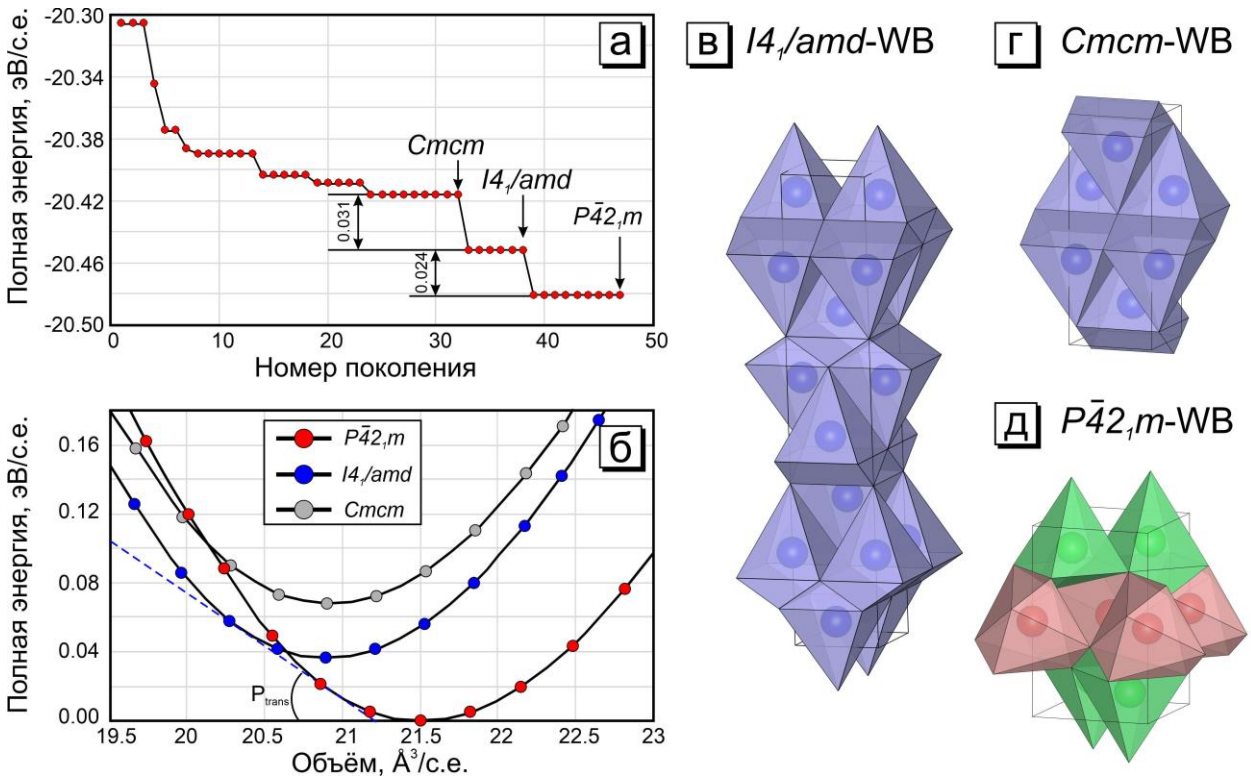


Рис. 3-8. а) Полная энергия системы как функция количества поколений в эволюционном поиске для фаз WB; б) полная энергия, приходящаяся на стехиометрическую единицу в зависимости от объёма рассмотренных моноборидов вольфрама; в-д) кристаллические структуры фаз $I4_1/amd$, $Cmcm$ и $P\bar{4}2_1m$. Атомы бора находятся в вершинах многогранников. Синий, зелёный и красный цвета соответствуют симметрично неэквивалентным атомам вольфрама. Кристаллические структуры визуализированы с помощью программы VESTA [334].

Из рассчитанной зависимости полной энергии моноборидов вольфрама от объёма, изображённой на Рис. 3-8б, видно, что у $P\bar{4}2_1m$-WB она меньше, чем у α-WB при равновесном значении объёма, в то время как её равновесный объём больше. Относительное расположение полученных зависимостей полной энергии от объёма для $P\bar{4}2_1m$ и α-WB позволяет получить информацию о давлении, необходимом для $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ фазового перехода. Давление может быть определено из условия равенства энергий Гиббса двух фаз, что также эквивалентно углу наклона общей

касательной линии к зависимостям $E(V)$ [345], см. пунктирную линию на Рис. 3-8б.

Давление фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ при 0 K, рассчитанное с помощью метода общей касательной линии [345] оказалось равным 12,9 ГПа, что согласуется с значением 11,8 ГПа из работы [335]. Объёмы элементарных ячеек β-WB и α-WB практически равны, но энергия равновесного состояния у β-WB, чем у α-WB. (см. Рис. 3-8б). С физической точки зрения это означает, что $I4_1/amd$ не может быть трансформирована в *Cmcm*-WB под действием внешнего конечного давления. Единственный путь для совершения фазового перехода α-фазы в β-фазу – это увеличение температуры, что и используется в экспериментах по синтезу этих материалов [75,81].

Кристаллическая структура исследованных моноборидов вольфрама изображена на Рис. 3-8в-д. Атомы бора находятся в вершинах многогранников и для большей наглядности не показаны. Синие полиэдры соответствуют окружению атома вольфрама атомами бора. Структурно, α- и β-WB фазы отличаются взаимным расположением слоёв в структурах (см. Рис. 3-9а,б). Структура α-WB составлена из WB слоёв с упаковкой AB, каждый слой повернут друг относительно друга на 90°, в то время как β-WB имеет упаковку AA’, где каждый слой сдвинут относительно друг друга на половину параметра решётки a (см. Рис. 3-9а,б).

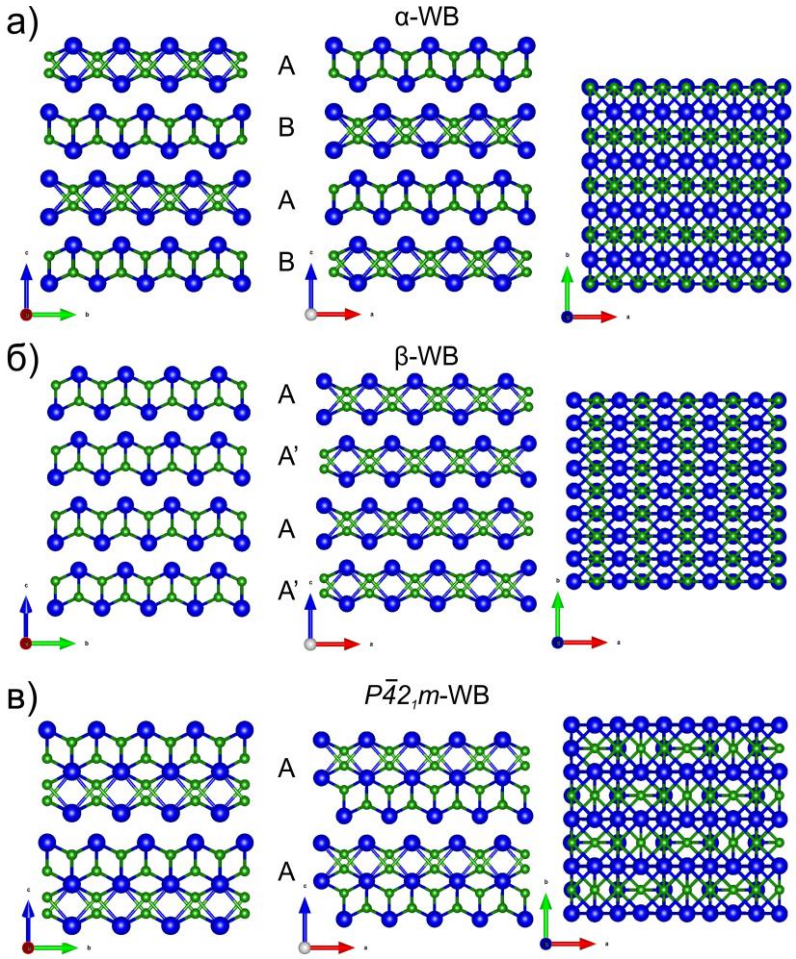


Рис. 3-9. Кристаллическая структура а) α-WB, б) β-WB и в) $P\bar{4}2_1m$-WB.

В обеих фазах каждый атом W координирован шестью атомами бора и семью атомами вольфрама, и имеет координационное число 13. Новая фаза $P\bar{4}2_1m$ -WB также может быть представлена в виде слоистой структуры, но каждый слой получен путём соединения слоёв A и B структуры α-WB (см. Рис. 3-9в). Каждый слой состоит из двух атомов вольфрама, имеющих позиции Уайкоффа (Wyckoff) 2*b* (0,000; 0,000; 0,500) и 4*e* (0,754; 0,254; 0,131).

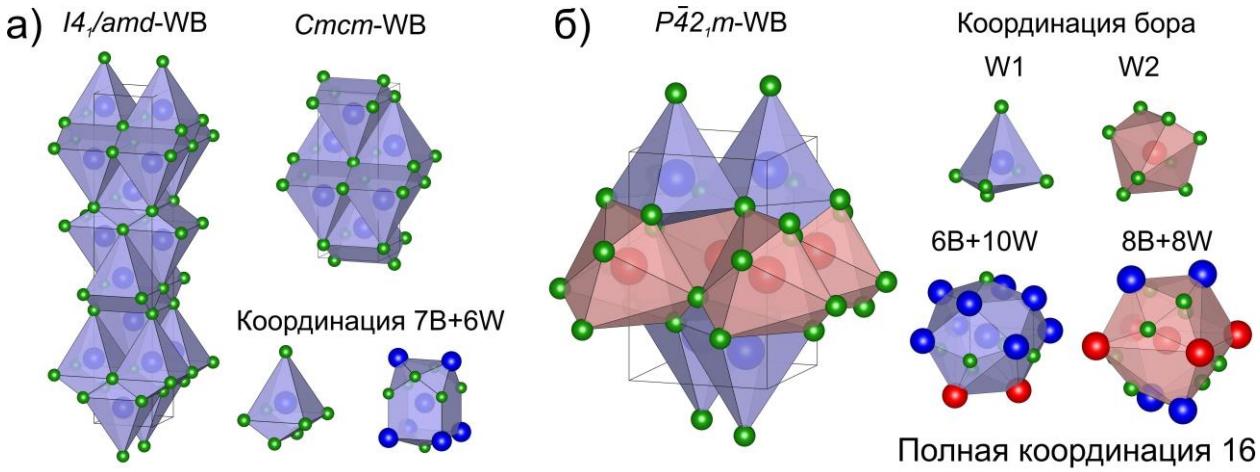


Рис. 3-10. Кристаллические структуры исследованных моноборидов вольфрама с отображением координационного числа каждого типа атомов вольфрама.

Более наглядная иллюстрация кристаллической структуры рассматриваемых моноборидов вольфрама приведена на Рис. 3-10. Атом вольфрама в позиции 2*b* координирован восьмью атомами бора и таким же количеством атомов вольфрама, а второй атом W в позиции 4*e* координирован шестью атомами бора и десятью атомами вольфрама. В результате фазового перехода эти атомы вольфрама должны перейти в два симметрично неэквивалентных атома с координацией 10W+6B и 8W+8B соответственно.

3.2.2. Термодинамическая стабильность

В соответствие с процедурой, описанной в разделе 2.8 был проведен детальный расчёт границы фазового равновесия между фазами $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$. Вычисления проводились в квазигармоническом и ангармоническом приближениях. В результате были построены подробные фазовые диаграммы (Рис. 3-11) в координатах давление-температура, которые позволили определить возможные области существования фаз моноборидов вольфрама. Из диграмм видно, что граница фазового равновесия между фазами $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$ начинается с давления

11,8 ГПа (0 K), см. Рис. 3-11а,б. При увеличении температуры до 200 K давление уменьшается до 0 ГПа, см. Рис. 3-11а, что также подтверждают расчёты, проведенные в рамках ангармонического приближения. Ангармонический вклад при низких температурах является пренебрежимо малым, и не влияет на результат.

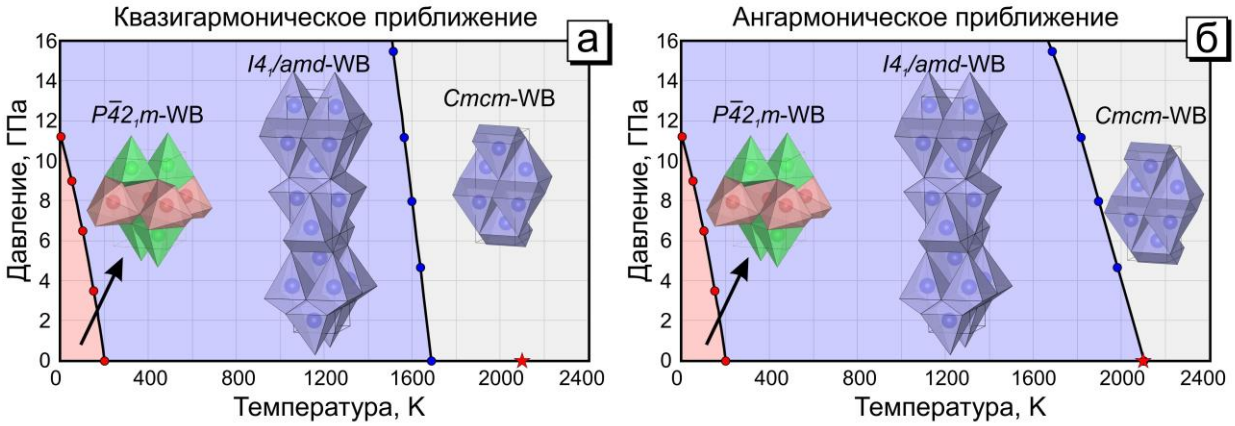


Рис. 3-11. Фазовые диаграммы сосуществования моноборидов вольфрама, рассчитанные с использованием а) квазигармонического и б) ангармонического приближений. Красная точка в виде звезды на оси температур обозначает экспериментальные данные из работы [79].

При более высоких температурах ~1600 K α-WB претерпевает фазовый переход в β-фазу в соответствии с квазигармоническим приближением (см Рис. 3-11а). Ангармоническое приближение даёт более высокую температуру фазового перехода ~2100 K (см. Рис. 3-11б), которая практически совпадает с экспериментальным значением 2110 K [79]. Также из полученных данных можно видеть, что температура перехода уменьшается с ростом давления. Так, α-WB переходит в β-WB при температуре ~1800 K, если приложить давление 15 ГПа (см. Рис. 3-11б).

Таким образом, можно сделать вывод, что предсказанная фаза моноборида вольфрама, $P\bar{4}2_1m$-WB может быть получена, но в условиях очень высокого давления. Это достаточно трудемкий и дорогостоящий технологический процесс. В настоящее время эксперименты по синтезу

боридов вольфрама β-WB или α-WB, как правило, проводятся при высоких температурах и низких давлениях.

3.2.3. Структурные фазовые переходы

Для исследования особенностей структурного фазового перехода фазы $P\bar{4}2_1m$ в $I4_1/amd$-WB (α-фаза) при 0 ГПа был использован метод VCNEB [290]. При давлении 0 ГПа $P\bar{4}2_1m$-WB имеет меньшую энтальпию образования, чем $I4_1/amd$-WB на 12 мэВ/атом. Механизм исследуемого фазового перехода достаточно сложный из-за большого количества атомов в рассматриваемых ячейках, что является следствием несоразмерности примитивных ячеек $I4_1/amd$ и $P\bar{4}2_1m$-WB, которые состоят из 16 и 12 атомов соответственно. В результате этого несоответствия моделирование фазового перехода проводилось в конфигурационном пространстве большой размерности (общее количество атомов 48, рассматриваемая структура – $W_{24}B_{24}$). Суперъячейки представлены на Рис. 3-12б-г.

Классические подходы, которые обычно учитывают только движение атомов в кристаллической структуре, не являются лучшим способом описания таких сложных переходов. С физической точки зрения более корректным является рассмотрение изменения связности кристаллической структуры [346], а не движения атомов. Этот подход показывает, какие межатомные контакты нарушаются и какие новые контакты создаются в процессе перехода. В рассмотренном фазовом переходе ($P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$) атомы бора подвергаются сложным движениям и перестроениям структуры по сравнению с атомами вольфрама (вольфрам намного тяжелее бора). Поэтому в расчётах подробно рассматривалась только эволюция подрешёток вольфрама, но атомы бора, тем не менее, в расчётах рассматривались. На Рис. 3-12д показаны изменения в подрешётке бора и борной координации в течение структурного фазового перехода. Можно отметить, что два симметрично

неэквивалентных атома вольфрама в структуре $P\bar{4}2_1m$ изменяют свою борную координацию, а затем занимают одну позицию Уайкоффа (Wyckoff) в структуре $I4_1/amd$-WB.

Каждый атом вольфрама в подрешётке вольфрама структуры $I4_1/amd$-WB имеет координационной число 10, в то время как в структуре $P\bar{4}2_1m$ -WB присутствуют два симметрично неэквивалентных атома с координацией 8 и 10 соответственно (см. Рис. 3-10). В процессе фазового перехода число атомов вольфрама в промежуточных структурах меняется в пределах от 8 до 12.

Для каждого атома вольфрама были выбраны специфические окружения, представляющие собой связи W-W, которые образуются или разрываются в процессе фазового перехода. По этому критерию все атомы вольфрама можно разделить на четыре группы, соответствующие разным типам эволюций связей. Рассматриваемые группы приведены в Табл. 3-3. Первое число показывает координационное число выбранного атома вольфрама в начальной структуре, второе число показывает дополнительные атомные контакты, которые будут образованы в процессе фазового перехода. Например, первая строка показывает, что для структуры $P\bar{4}2_1m$-WB выбранный атом вольфрама имеет 8 связей (координационное число 8); 4 дополнительных межатомных контакта будут созданы и 2 контакта будут разорваны в процессе фазового перехода в структуру $I4_1/amd$-WB. Таким образом, этот выбранный атом вольфрама будет иметь 10 связей W-W в своей координационной сфере.

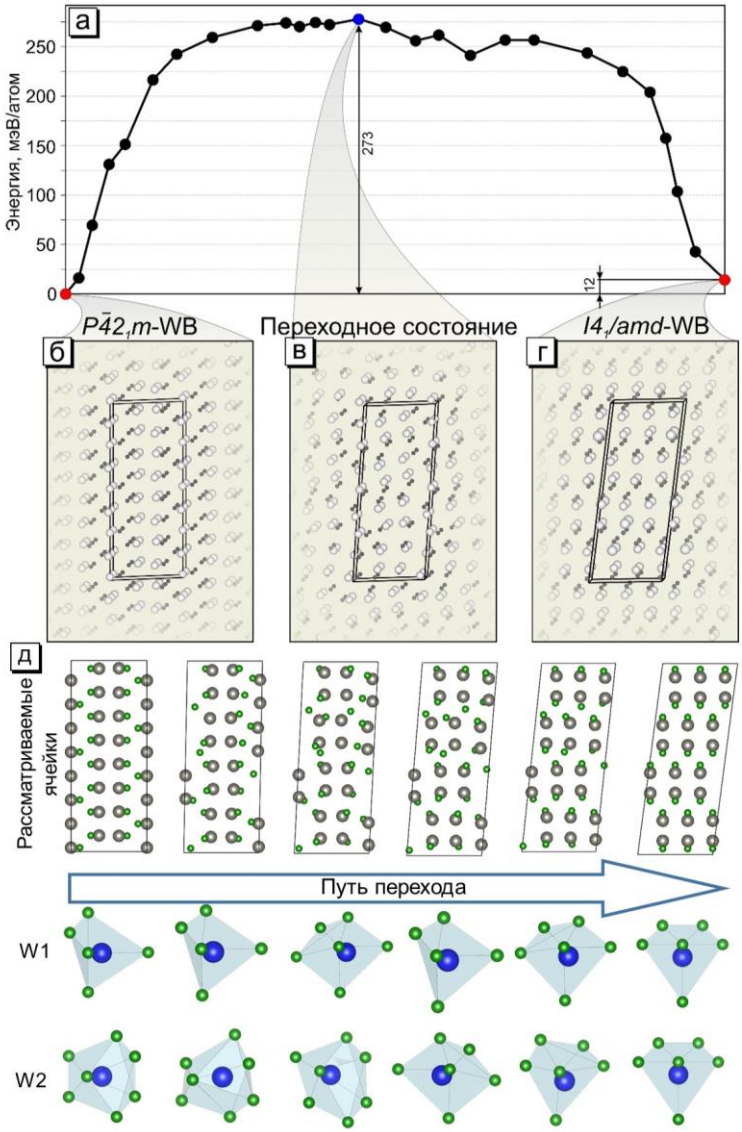


Рис. 3-12. а) Барьер фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ при 0 K и 0 ГПа. Кристаллические структуры б) исходной фазы $P\bar{4}2_1m$ -WB, в) промежуточного состояния и г) конечной фазы $I4_1/amd$ -WB. Атомы вольфрама отмечены белым цветом; атомы бора – темно-серые. д) (Верхняя панель) Изменения в кристаллической структуре, происходящие в ходе структурного фазового перехода. (Нижняя панель) Изменения в борной координации симметрично неэквивалентных атомов вольфрама.

Такое описание позволяет представить движение атомов вольфрама с точки зрения изменения их координационного числа, т.е. создания и разрыва межатомных контактов.

Табл. 3-3. Четыре типа атомов вольфрама в подрешётке вольфрама, выделенных на основе анализа эволюции химических связей.

$P\bar{4}2_1m$-WB	$I4_1/amd$-WB
8+4	10+2
8+3	10+1
10+2	10+2
10+1	10+1

Переходные состояния определяют пересечение различных топологий, т.е. точку, в которой образуются или разрываются химические связи. На Рис. 3-12a показан вычисленный энергетический профиль пути перехода, который состоит из большого количества локальных минимумов. Такой путь перехода имитирует процесс нуклеации новой фазы при реальном фазовом переходе в твёрдом теле. Полученные промежуточные минимумы настолько незначительны, что в эксперименте вряд ли будут наблюдаться: кинетика перехода приведет к сглаживанию этих локальных минимумов при фазовом переходе. Переходное состояние с наибольшей энергией имеет пространственную группу симметрии $P1$ и обладает энергией на 273 мэВ/атом выше энергии фазы $P\bar{4}2_1m$ -WB, и соответственно, выше энергии $I4_1/amd$-WB фазы на 255 мэВ/атом.

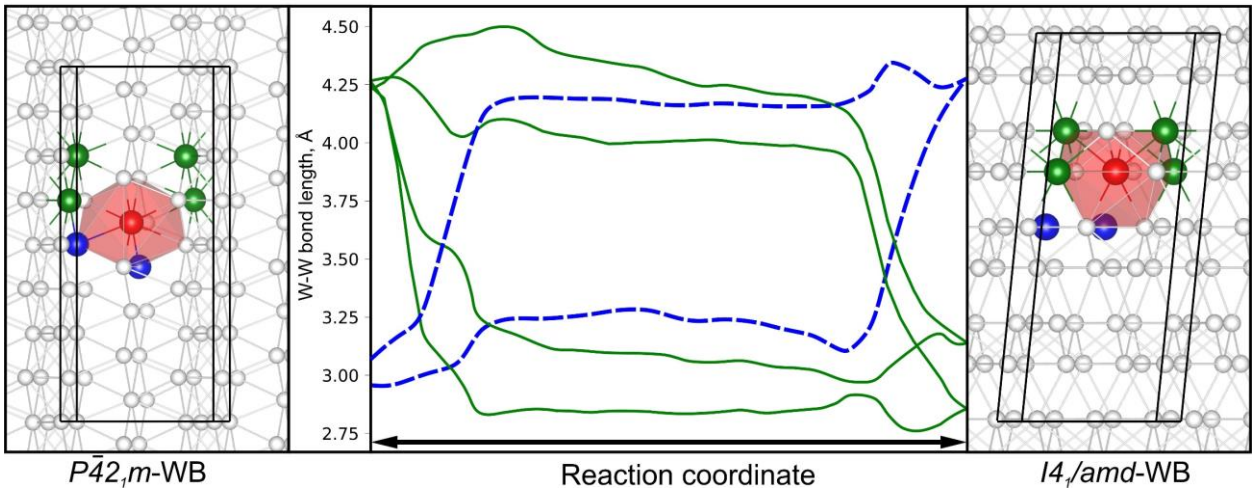


Рис. 3-13. Изменение координации выбранных атомов вольфрама (красный цвет). Атомы вольфрама, не претерпевающие изменения межатомных контактов в структуре $P\bar{4}2_1m$-WB, изображены зеленым цветом; атомы

вольфрама, имеющие межатомные контакты, которые разрываются при переходе в структуру $I4_1/amd$-WB, изображены синим цветом.

Следует сделать два важных замечания, касающихся механизма этого поэтапного фазового перехода. Во-первых, обсуждаемый здесь механизм перехода является наилучшим механизмом среди опробованных, т.е. обладает наименьшей энергией активационного барьера. Однако, поскольку не была проведена глобальная оптимизация путей фазовых превращений, нельзя исключать возможность существования других механизмов с меньшим барьером перехода. В настоящее время глобального поиска по путям перехода не существует даже в рамках приближения среднего поля. Во-вторых, представленный механизм фазового перехода основан на приближении среднего поля, в котором все элементарные ячейки построенной суперъячейки в данный момент времени проходят одинаковую эволюцию. В реальности фазовые переходы являются процессом зарождения и роста. Таким образом, приближение среднего поля относится к грубым, но кристаллографически и интуитивно понятным моделям. Полное изучение явлений зарождения и роста требует очень больших систем (более 100 атомов) и современных методов выборки, таких как выборка переходных процессов (см. например, [347]).

3.3. Экспериментальный синтез сверхтвёрдого высшего борида вольфрама

В данной части диссертационного исследования описываются результаты экспериментального синтеза нового сверхтвёрдого высшего борида вольфрама, предсказанного ранее в данной Главе методами глобальной оптимизации. Были построены модели кристаллической структуры синтезированного высшего борида вольфрама на основе полученных данных рентгеноструктурного анализа, которая является разупорядоченной. Расчёт энергий образования структур, сконструированных на основе предложенных моделей, позволил подтвердлить образование нестехиометричных фаз высшего борида вольфрама в эксперименте. Более подробное описание методики синтеза образцов данного соединения приведено в работе [35] и патенте RU 2698827 от 30 августа 2019 года «Способ получения сверхтвердого материала и сверхтвердый материал на основе пентаборида вольфрама».

3.3.1. Синтез образцов

Синтез высших боридов вольфрама был проведён к.т.н. В.П. Филоненко в камерах высокого давления типа тороид в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН. Для определения оптимальных термобарических условий синтеза компактов на основе WB_5, предсказанного в работе [24] (раздел 3.1), был использован широкий диапазон давлений, доступных для массового производства. Целью работы было не только получение нужной фазы, но и достижение хороших физико-механических свойств образцов. Исходные порошки вольфрама и бора имели субмикронные размеры. Размер частиц бора в порошке был менее 3 мкм с содержанием бора 99,2% (основными примесями являлись магний, кремний, железо и кислород). Порошок металлического вольфрама марки ПВВ (порошок вольфрамовый высокоактивный) имел средний размер

частиц 1,7-2 мкм с содержанием вольфрама 99,6% (основные примеси – молибден, железо). Для синтеза использовалась смесь порошков вольфрама и бора с атомным соотношением W:B = 1:7. В ходе испытаний было установлено, что при высоких давлениях 4-7 ГПа и температуре 1000 °C идёт не только синтез боридов, но и спекание кристаллов в достаточно прочные компакты. Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие двух боридов – WB_{5-x} и WB_2, причём содержание диборида вольфрама возрастало при повышении давления и температуры. После термобарического синтеза и спекания в образцах оставалось некоторое количество непрореагировавшего бора.

При более низком давлении в 1,5 ГПа и температурах 1100-1300 °C из порошковой смеси вольфрама с бором также были получены компакты с высоким содержанием высшего борида вольфрама. Количество полученного WB_{5-x} находилось в пределах от 75 до 95%. Образцы с максимальным содержанием высшего борида были получены при температурах 1000-1100 °C, но в них WB_{5-x} имел решётку с большим количеством дефектов. Поэтому для последующего уточнения структуры был взят хорошо закристаллизованный образец, содержащий по рентгеновским данным 86(6)% высшего борида вольфрама и 14(4)% WB_2. (см. ниже). При раскалывании образцов с максимальным содержанием WB_{5-x} были видны микронные и субмикронные кристаллы с хорошо выраженной огранкой (Рис. 3-14).

Для проведения сравнительного анализа компакты на основе высшего борида вольфрама спекались методом горячего изостатического прессования при давлении 30 МПа и температуре 1400 °C. В отличие от синтеза под высоким давлением при горячем изостатическом прессовании образуются пористые и мягкие компакты, содержащие около 70% WB_{5-x} и 30% WB_2. Ряд образцов был получен методом дуговой плавки, которая

проводилась в аргоне при температуре около 2100 °С. Этим методом были получены плотные и твердые образцы.

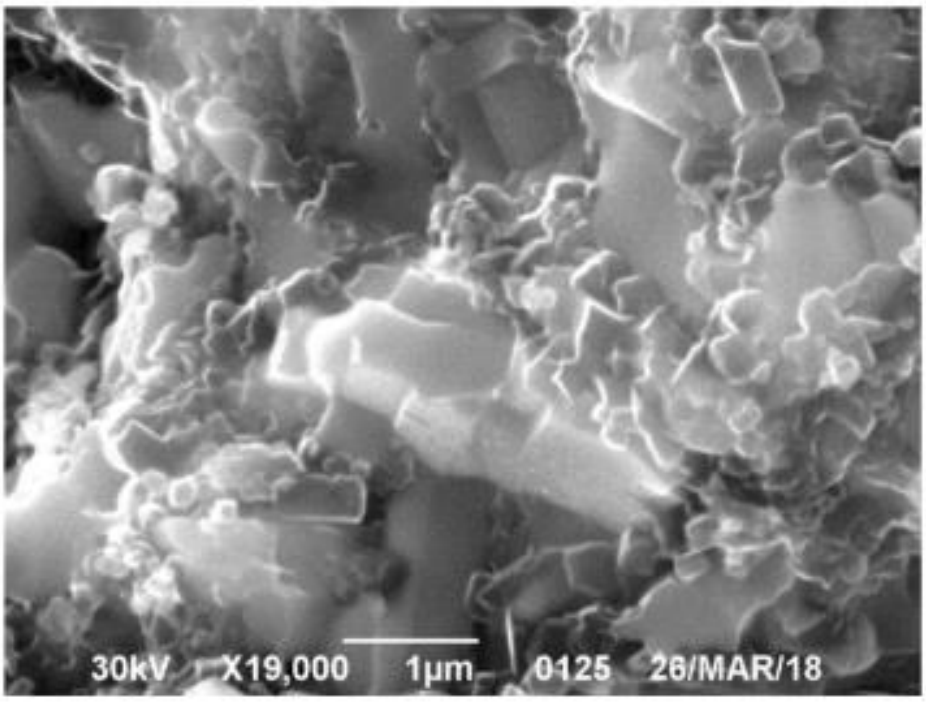


Рис. 3-14. Микроструктура расщеплённого образца WB_{5-x} с минимальным сожержанием WB_2, показывающая хорошо выраженную огранку.

3.3.2. Расшифровка кристаллической структуры и теоретические модели синтезированного материала

Определение кристаллической структуры полученных образцов высших боридов вольфрама проводилось посредством снятия дифрактограмм с последующим их уточнением по методу Ритвельда (Rietveld refinement). Перед снятием порошковой дифрактограммы проводилось измельчение образца высшего борида вольфрама с хорошо сформированной кристаллической структурой, который был синтезирован при давлении 5 ГПа и температуре 1400°С и содержал две фазы: WB_{5-x} и WB_2. Измельчение проводилось в мелкий порошок со средним размером зерна ~1 мкм.

Для того, чтобы проводить уточнение структуры синтезированного материала, необходимо иметь модель его кристаллической структуры, т.к.

посредством порошковой рентгеновской дифракции затруднительно определить точное расположение атомов бора, а значит и их количество. Для этого нами было предложено несколько новых теоретических моделей, основанных на ранее предсказанной структуре WB_5 [24,335] и полученных экспериментальных данных. С одной стороны, наши экспериментальные данные говорят о гексагональной симметрии полученного материала (сопоставима с пространственной группой $P6_3/mmc$). С другой стороны, ромбическая структура WB_5 (раздел 3.1) является псевдогексагональной и отличается от экспериментальной только лишь наличием дополнительных пиков на дифрактограмме малой интенсивности (итоговый R-фактор равен 22%). Очевидно, что ромбическая структура может быть использована в качестве начального приближения для построения гексагональных моделей структуры, которые лучше бы соответствовали эксперименту. Отметим, что ранее предсказанное соединение WB_5 [24] и предложенная структура $WB_{4,2}$ в работе Леха (Lech) и др. [83] содержат треугольные структурные элементы бора, которые мы использовали для построения структурных моделей.

Первое приближение, имеющее состав WB_5, принадлежит к пространственной группе $P\bar{6}m2$ (Рис. 3-15а). Эта модель имеет тот же структурный мотив, что и ромбическая WB_5, состоящий из треугольных борных элементов, находящихся в вакансиях слоя вольфрама. Позиции вольфрама и бора в данной модели полностью заполнены. Сравнение смоделированной и экспериментальной дифрактограммы даёт R-фактор равный 14,6%, что значительно лучше, чем в предыдущем случае, но по-прежнему неудовлетворительно. Данные о кристаллической структуре предложенных моделей приведены в Табл. 3-5.

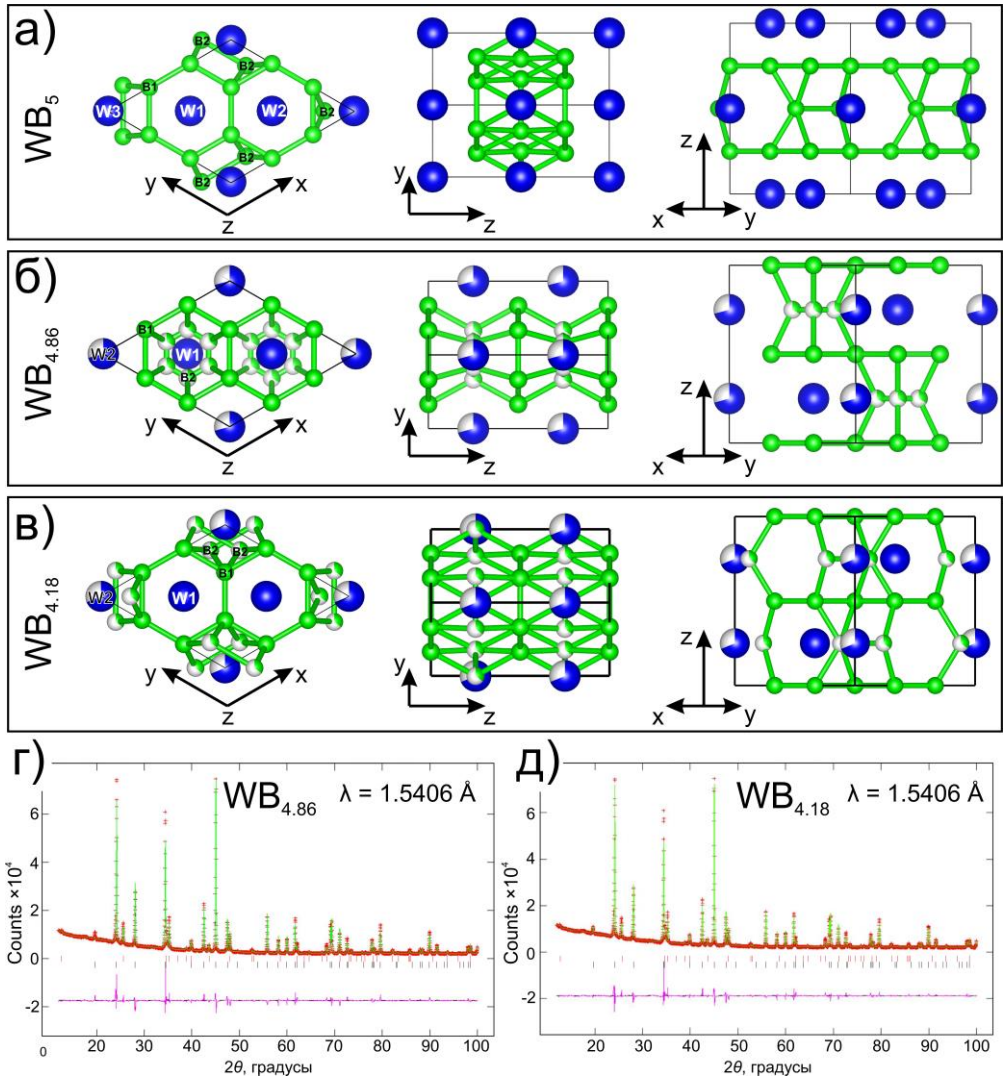


Рис. 3-15. Кристаллические структуры предложенных моделей WB_5: а) WB_5, б) $WB_{4,86}$ и в) $WB_{4,18}$. Уточнение дифрактограмм по Ритвельду синтезированных образцов на основе моделей г) $WB_{4,86}$ и д) $WB_{4,18}$. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные рефлексы обозначены красным и зелёным цветами соответственно. Разница между полученными и рассчитанными спектрами изображена сиреневым цветом. Положения всех брэгговских рефлексов для WB_2 и $WB_{4,86}$ ($WB_{4,18}$) отмечены вертикальными линиями.

Неудачное описание экспериментальной дифрактограммы данной моделью свидетельствует о гексагональной симметрии, которая достигается

введением разупорядочения. Далее в данной работе были предложены модели на основе разупорядоченных структур.

Второе приближение (Рис. 3-15б) основано на предыдущем $P\bar{6}m2$-WB_5. Для большего соответствия симметрии экспериментально полученного образца (дифрактограмма указывает на $P6_3/mmc$) в данной модели были рассмотрены два борных треугольника, имеющих частичную заселённость (введена структурная разориентация борных треугольников), находящихся на месте вакансий в подрешётке вольфрама, т.е. в тех же позициях, что и борные димеры в модели Романса (Romans) и Круга (Krug) [103]. Таким образом, либо атомы вольфрама в позиции Уайкоффа (Wyckoff) 2*b*, либо атомы бора в позиции 12*j* (Табл. 3-4) имеют частичную заселённость.

Эта модель была использована в качестве основы для третьего приближения структуры высшего борида вольфрама (Рис. 3-15в). В третьей модели центр масс борных треугольников и атом вольфрама занимают одну позицию Уайкоффа 2*b*, при этом и атомы бора в треугольнике и атом вольфрама имеют частичную заселённость (каждый атом бора в треугольнике занимает позицию Уайкоффа 6*j*, Табл. 3-4). Эта модель структурно похожа на модель, предложенную Лехом (Lech) и др. [83].

Две предложенные модели особенно хорошо соответствуют экспериментальной дифрактограмме (Рис. 3-15г,д). Выполняя пространственное усреднение было выполнено описание структур с частичной заселённостью некоторых атомных положений. Эти усреднённые структуры были использованы для проведения уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда. Полученные R-факторы оказались равны 3,9% и 3,5% соответственно (Табл. 3-5), что является отличным показателем.

Табл. 3-4. Относительные атомные координаты, позиции Уайкоффа (Wyckoff), заселённость положений атомов, R-факторы и рассчитанная относительная энергия образования для предложенных структурных моделей

Фаза	Атом	Атомная позиция	Заселённость	*x*/*a*	*y*/*b*	*z*/*c*	R, %	ΔH, мэВ/атом
Pmmn-WB_5	W1	2*b*	1,0	0,500	0,000	0,918	22	7
	W2	2*a*	1,0	0,500	0,500	0,752		
	W3	2*a*	1,0	0,000	0,000	0,588		
	B1	8*g*	1,0	0,757	0,669	0,915		
	B2	8*g*	1,0	0,752	0,167	0,752		
	B3	8*g*	1,0	0,757	0,335	0,582		
	B4	4*e*	1,0	0,000	0,319	0,807		
	B5	2*b*	1,0	0,000	0,500	0,628		
$P\bar{6}m2$-WB_5	W1	1*b*	1,0	0,000	0,000	0,500	10	18
	W2	3*j*	1,0	0,333	0,667	0,000		
	W3	3*j*	1,0	0,667	0,333	0,000		
	B1	12*o*	1,0	0,333	0,333	0,250		
	B2	3*k*	1,0	0,547	0,453	0,500		
*P*6$_3$/*mmc* -$WB_{4,86}$	W1	2*c*	1,0	0,333	0,667	0,250	3,9	318*
	W2	2*b*	0,663(2)	0,000	0,000	0,250		
	B1	12*i*	1,0	0,333	0,000	0,000		
	B2	12*j*	0,347(5)	0,333	0,500	0,750		
*P*6$_3$/*mmc* -$WB_{4,18}$	W1	2*c*	1,0	0,333	0,667	0,250	3,5	3**
	W2	2*b*	0,690(2)	0,000	0,000	0,250		
	B1	12*i*	1,0	0,333	0,000	0,000		
	B2	6*h*	0,3569(5)	0,119	0,328	0,250		
*P*6$_3$/*mmc* -$WB_{4,31}$ из [83]	W1	2*c*	1,0	0,333	0,667	0,250	3,5	-
	W2	2*b*	0,641(2)	0,000	0,000	0,250		
	B1	12*i*	1,0	0,33167	0,000	0,000		
	B2	6*h*	0,3569(1)	0,11887	0,23775	0,250		

*Энергия, полученная при расчёте состава $WB_{4,89}$
**Энергия, полученная для состава $WB_{4,2}$

Проведённое определение кристаллической структуры в соответствие с предложенными моделями (Рис. 3-15б,в) показывает, что наилучшим образом экспериментальный образец описывает модель $WB_{4,18}$ (Табл. 3-5). Следует отметить, что проведённое уточнение структуры наших образцов на основе предложенных моделей даёт меньшую

концентрацию бора ($WB_{4,18}$) по сравнению с данными из работы [83], где состав полученного материала был определён как $WB_{4,31}$ (см. Табл. 3-4).

Табл. 3-5. Данные о кристаллической структуре, полученные после уточнения экспериментальных спектров по Ритвельду.

Химическая формула	$WB_{4,18}$
Вес	229,26
Простр. группа симметрии	$P6_3/mmc$
a, Å	5,20122(2)
c, Å	6,33601(4)
V, Å^3	148,381(1)
Z	4
ρ, г/см^3	8,665
Весовой процент	86(6)
Тип излучения	Cu $K\alpha_1$
Длина волны, Å	1,5405981
Температура, K	293
Дифрактометр	Guinier Imaging Plate Camera G670
Уточнение	GSAS
R_F	0,0358
R_P	0,0418
R_{WP}	0,0651

3.3.3. Термодинамическая стабильность предложенных структурных моделей

Для проведения анализа термодинамической стабильности предложенных структурных моделей были проведены расчёты полной энергии с использованием теории функционала электронной плотности. Частичная заселённость позиций вольфрама и бора в последних двух предложенных моделях означают разупорядоченность этих структур. Для расчёта энергий образования были построены суперъячейки с различной концентрацией и ориентацией борных треугольников. Для второй модели (Рис. 3-15б) была построена суперъячейка с составом $WB_{4,89}$, состоящая из 159 атомов. Для третьей модели (Рис. 3-15в), были построены шесть

суперъячеек: две с составом $WB_{4,2}$ (156 и 52 атомов), две с составом $WB_{4,45}$ (158 атомов каждая, но различное взаимное расположение борных треугольников), одна с составом $WB_{5,55}$ (478 атомов) и одна с составом $WB_{5,71}$ (141 атом).

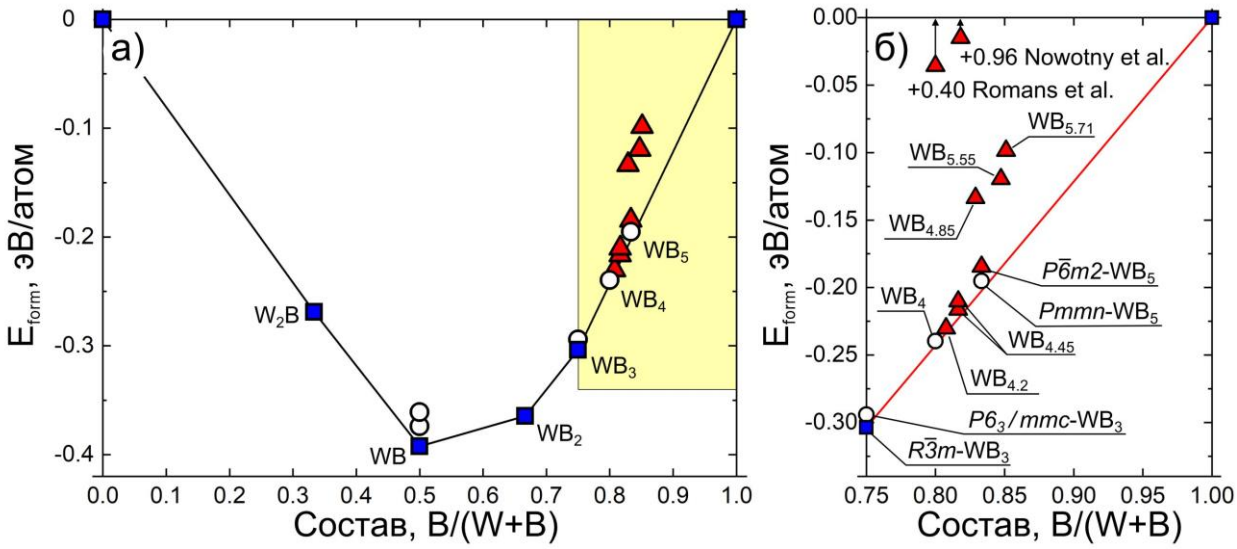


Рис. 3-16. а) Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энергия образования для системы W-B. Область высших боридов вольфрама выделена жёлтым цветом и изображена более подробно на вкладке б). Белый точки – метастабильные соединения, синие точки – стабильные соединения. Красные точки – высшие бориды вольфрама с разупорядоченной структурой, построенные на основе предложенных моделей.

Локальная симметрия каждой структуры низкая, в то время как их глобальная симметрия $P6_3/mmc$, что соответствует усреднённой структуре, в соответствие с экспериментальными данными. Полученные энергии образования, рассчитанные при 0 K для различных структур высших боридов вольфрама приведены на Рис. 3-16.

Энергия $P\bar{6}m2$-WB_5 выше на 11 мэВ/атом, чем энергия ромбической модификации $Pmmn$-WB_5 (Рис. 3-16б). Структура $WB_{4,89}$ имеет положительную энергию образования, равную 0,11 эВ/атом, что говорит о

её нестабильности. Структуры, соответствующие третье предложенной модели (Рис. 3-15в), обладают намного более низкой энергией образования. Две суперъячейки с составом $WB_{4,2}$, обладают наименьшей энергией образования, находясь на 3 мэВ/атом выше линии декомпозиции (Рис. 3-16б). Структуры с большей концентрацией бора, $WB_{4,45}$, на 7 мэВ/атом и на 13 мэВ/атом выше линии декомпозиции. Дальнейшее увеличение концентрации бора приводит к увеличению расстояния до линии декомпозиции до 66 мэВ/атом и 82 мэВ/атом для $WB_{5,55}$ и $WB_{5,71}$ соотвественно.

Важно отметить, что все предложенные структуры являются намного более реалистичными, чем ранее предложенная модель для WB_4. Энергия образования WB_4 в структуре, предложенной Романсом (Romans) и Кругом (Krug) [103] имеет положительную энергию образования 0,40 эВ/атом, что означает, что такая структура невозможна (Рис. 3-16б). Структура, предложенная Новотны (Nowotny) и др. [104] имеет гораздо большую положительную энергию образования, равную 0,96 эВ/атом. После релаксации геометрии данной структуры, её энергия образования значительно уменьшается до -0,091 эВ/атом, но структура уже не соответствует экспериментальной дифрактограмме. Очевидно, что данные модели не реалистичны.

Соотношение между окружением бора в рассматриваемых структурах и их энергией образования позволяют сформулировать ряд правил, определяющих энергетически наиболее выгодную локальную структуру:

1. При увеличении концентрации бора, описание структуры WB_x ($x > 3$) может быть сделано на основе структурного типа $P6_3/mmc$-WB_3, в котором часть атомов вольфрама в позиции Уайкоффа 2*b* заменены на борные треугольники, чья плоскость совпадает с плоскостью в которой лежат атомы вольфрама, см. Рис. 3-17а.

2. Энергетически предпочтительным соседом борного треугольника вдоль оси *c* является атом вольфрама, а не другой треугольник бора, Рис. 3-17б.
3. Борные треугольники ориентированы таким образом, чтобы максимизировать расстояние между атомом бора в треугольнике и ближайшим атомом вольфрама в плоскости треугольника. Таким образом, борные треугольники в чётных и нечётных слоях повернуты друг относительно друга на угол 180º, Рис. 3-17в.

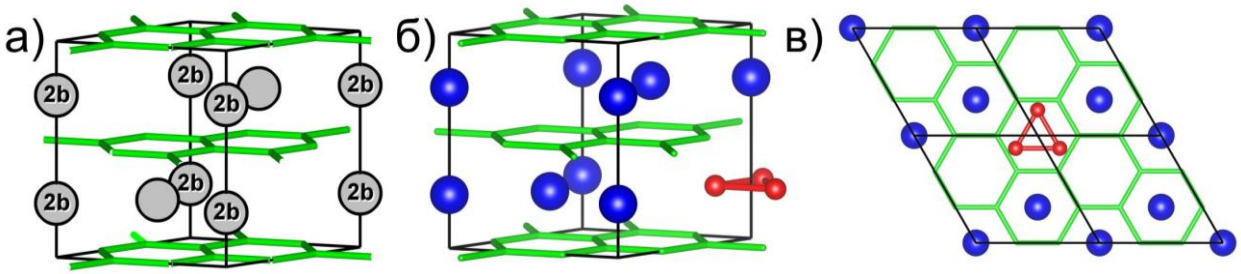


Рис. 3-17. а) Элементарная ячейка структуры $P6_3/mmc$-WB_3. Гексагональные слои бора изображены зелёным цветом, а положения атомов вольфрама серым. Позиции Уайкоффа 2*b*, которые могут быть замещены борными треугольниками, обозначены в явном виде; б) изометрическая проекция наиболее выгодного расположения борного треугольника (красный цвет); в) вид сверху на первый слой структуры WB_3 с борным треугольником.

Следует отметить, что и теоретическая структура WB_5 и модель $WB_{4,2}$, предложенная Лехом (Lech) и др. [83], удовлетворяют вышеописанным правилам, определяющим низкоэнергетические структуры. Основываясь на этих правилах можно построить большое количество других низкоэнергетических структур с различным составом и концентрацией бора.

3.3.4. Решёточная модель для описания структуры WB_{5-x}

Систематическое построение промежуточных составов для структуры WB_{5-x} может быть получено с использованием решёточной модели, разработанной нами в работе [31] (раздел 4.3.4). Данная модель учитывает вышеописанные правила для низкоэнергетических локальных структур. После параметризации решёточной модели для высших боридов вольфрама были построены суперъячейки 2×2×3 с различным взаимным расположением атомов вольфрама и борных треугольников и рассчитаны окружения борных треугольников, соответствующие наименьшей энергии для составов от WB_3 до WB_9.

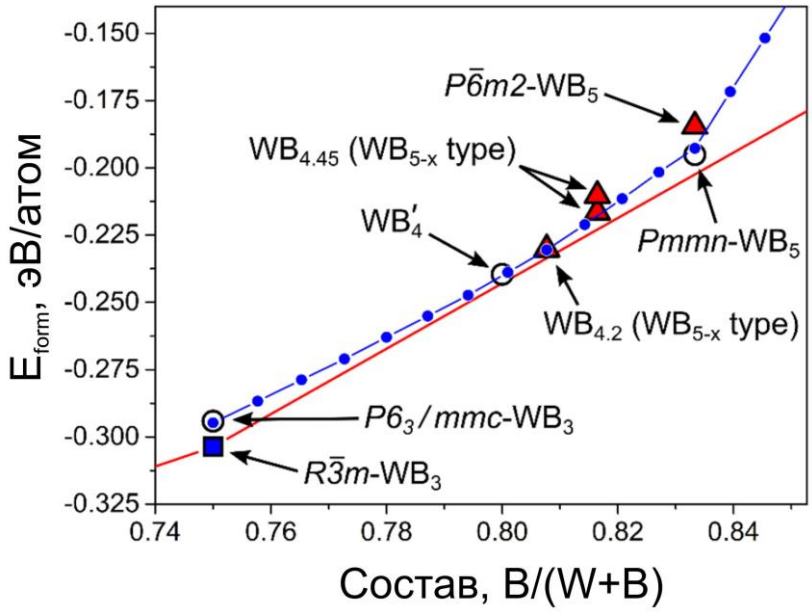


Рис. 3-18. Область высших боридов вольфрама фазовой диаграммы. Синие квадратные точки и белые круглые означают стабильные и метастабильные соединения, соответственно, полученные с помощью эволюционного алгоритма глобальной оптимизации. Треугольниками обозначены соединения, построенные с использованием предложенных моделей WB_{5-x}.

Маленькие синие точки обозначают структуры, полученные с помощью параметризованной решёточной модели.

3.3.5. Исследование температурной стабильности предложенных моделей WB_{5-x}

Вследствие того, что бориды вольфрама синтезируются при высоких температурах мы рассмотрели влияние колебательного вклада в свободную энергию Гиббса предсказанных соединений в гармоническом приближении. Рассчитанные фазовые диаграммы для температур 500, 1000, 1500 и 2000 K представлены на Рис. 3-19. Увеличение температуры приводит к дестабилизации предсказанного ранее соединения со структурой WB_4', в то время как $WB_{4,2}$ и WB_5 становятся термодинамически стабильными при высоких температурах. Полученные результаты подтверждают, что высшие бориды вольфрама обладают большой областью гомогенности в диапазоне составов от WB_3 до WB_5. Кроме того, это согласуется с выводом о разупорядоченной структуре полученного материала с составом $WB_{4,2.}$

Разупорядоченность WB_{5-x} вызвана большим количеством вариантов расположения треугольных борных элементов в структуре. При этом большинство конфигураций будут изоэнергетичными. Поэтому в данном случае важно обсудить вклад конфигурационной энтропии в термодинамическую стабильность исследованных соединений. Оценки конфигурационной энтропии, сделанные с помощью решёточной модели для суперъячеек 2×2×4 показали значения 2,0 Дж/моль/K и 0,4 Дж/моль/K при 2000 K для $WB_{4,2}$ и WB_5 соответственно. Меньшее значение конфигурационной энтропии для MoB_5 объясняется сильным отталкиванием между ближайшими борными треугольниками, что уменьшает разнообразие конфигураций и, соответственно, лимитирует значение конфигурационной энтропии.

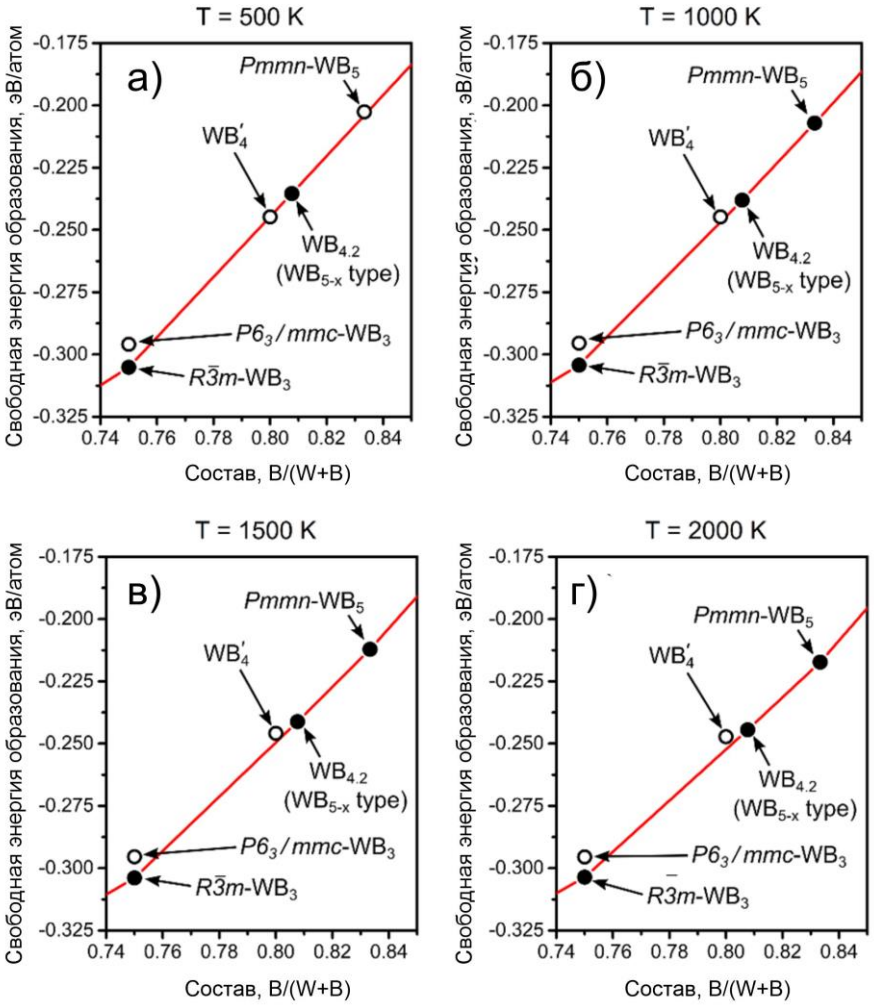


Рис. 3-19. Фазовые диаграммы высших боридов фольфрама, рассчитанные в координатах состав-свободная энергия образования для температур а) 500, б) 1000, в) 1500 и г) 2000 K. Черные и белые точки обозначают стабильные и метастабильные соединения соответственно.

3.3.6. Измерение механических свойств синтезированных материалов

Компакты на основе высшего борида вольфрама WB_{5-x} были получены в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН при температуре реакции спекания 1200–1300 °C и давлении 1,5 ГПа. Полученные образцы имели высокодисперсную структуру с кристаллами меньше 1 мкм. Результат анализа с помощью просвечивающей электронной микроскопии приведён на Рис. 3-20а. Можно заметить, что кристаллы WB_{5-}

$_{x}$, образованные в условиях высокого давления, состоят из слегка разориентированных блоков.

Для получения нужного количества фазы состава WB_{5-x} необходимо избыточное количество бора. Вследствие этого затруднительно получать образцы с физическими и механическими свойствами, близкими к предсказанному соединению, т.к. в полученном образце остаётся избыточный непрореагировавший бор, который приводит к уменьшению твёрдости всего материала.

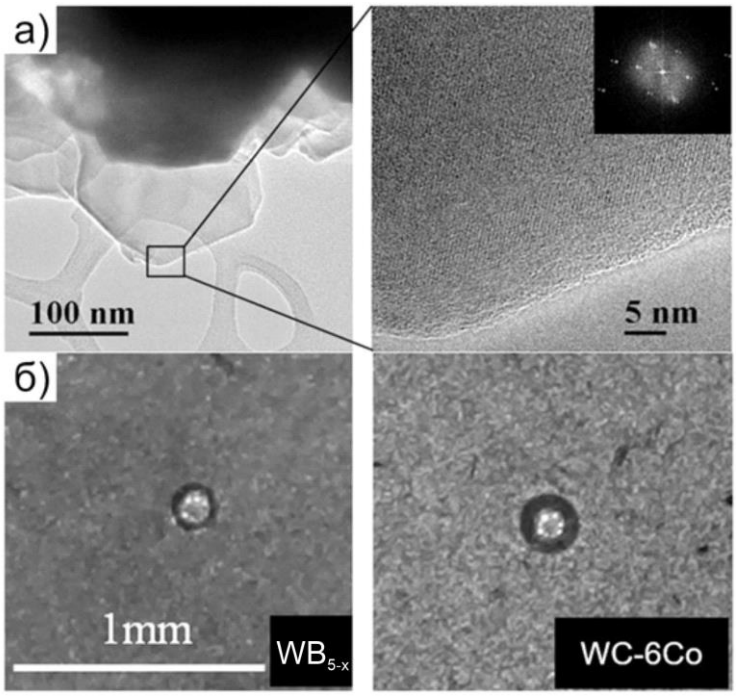


Рис. 3-20. а) ПЭМ изображение кристаллов синтезированного высшего борида вольфрама WB_{5-x}; б) отпечатки, оставленные алмазным индентором Роквелла (Rockwell), на твёрдом сплаве и высшем бориде вольфрама WB_{5-x}

Твёрдость по Роквеллу (Rockwell) измерялась как для высшего борида вольфрама WB_{5-x}, так и для твёрдого сплава 94WC-6Co с нагрузкой на индентор 600 Н. Средняя площадь отпечатка, оставленного алмазным индентором, на WB_{5-x} в 1,5 раза меньше по сравнению с твёрдым сплавом, см. Рис. 3-20б. Измеренная твёрдость образца WB_{5-x} равна 30 ГПа.

Микротвёрдость по Виккерсу (Vickers) измерялась на приборе EMCO-TEST DuraScan-20 с нагрузкой на индентор 2 Н. Среднее значение микротвёрдости высшего борида вольфрама, полученное из 15 измерений, составило 29,3 ГПа (Табл. 3-6). Оно оказалось значительно ниже теоретически рассчитанного значения 45 ГПа, вследствие присутствия непрореагировавшего аморфного бора, что приводит к уменьшению твёрдости всего материала. Твёрдость по Виккерсу для твёрдого сплава 94WC-6Co, измеренная в этих же условиях равна 22 ГПа.

Табл. 3-6. Микротвёрдость по Виккерсу для образцов высших боридов вольфрама в сравнении с твёрдым сплавом 94WC-6Co. Данные даны в ГПа.

№ измерения	Композиты		
	94WC-6Co	WB_{5-x}-WB_2-B, спекание	WB_{5-x}-WB_2-B, дуговое плавление
1	23,5	28,9	36,5
2	20,6	30,3	34,7
3	24,2	27,2	35,5
4	19,7	30,8	34,9
5	21,0	28,9	34,6
6	24,9	30,4	32,2
7	22,6	27,7	29,5
8	24,1	29,4	35,1
9	22,2	29,5	34,4
10	23,9	28,3	33,8
11	19,7	30,7	33,5
12	21,3	28,8	32,7
13	20,4	28,3	34,9
14	20,9	30,4	36,8
15	21,4	29,9	28,9
Среднее	**22,0**	**29,3**	**33,9**

Для образцов, полученных дуговым плавлением среднее значение твёрдости по Виккерсу составило 33,9 ГПа (Табл. 3-6), в то время как максимальное значение достигало 37 ГПа. Полученное значение сравнимо с ранее измеренным в работах [50,348] для соединения “WB_4”, полученного методом дугового плавления, где твёрдость по Виккерсу составила 32,8 ГПа при нагрузке 2 Н [50,348]. Полученные нами образцы методом

дугового плавления имеют намного более плотную структуру по сравнению с компактами, полученными термобарическим спеканием (оба образца имеют очень высокое содержание WB_{5-x}, более 80%, и менее 20% WB_2 и чистого бора). Измеренные значения микротвёрдости для композитов, полученных спеканием и дуговым плавлением, выше, чем для твёрдого сплава на 30% и 50% соответственно (Табл. 3-6). Следует отметить, что образцы, полученные дуговым плавлением, имеют размер зёрен более 100 мкм, что делает их более хрупкими [35], в то время как зёрна в спечённых образцах имеют средний размер 1 мкм.

Упругие модули синтезированных композитов были измерены для цилиндрических образцов с диаметром 10–13 мм и высотой 5–7 мм. Объёмный модуль B варьировался от 180 до 210 ГПа, а сдвиговый модуль G был равен 190–230 ГПа. Лучший образец имел значения B = 205 ГПа и G = 220 ГПа. Непрореагировавший бор, занимающий объём около 20% от всего объёма образца, слабо связан с боридами вольфрама. Пористость образца была низкой, около нескольких процентов. Перечисленные факторы могут значительно уменьшать упругие модули исследованных образцов.

Рассчитанные механические характеристики *Pmmn*-WB_5 [24] и смоделированных разупорядоченных структур на основе предложенных в диссертации структурных моделей соединения WB_{5-x} представлены в Табл. 3-7. Твёрдость по Виккерсу была рассчитана с использованием эмпирических моделей Чена [296] и Мажника-Оганова [303] (см. раздел 2.5.1 и 2.5.5). Трещиностойкость была оценена на основе моделей Ниу-Оганова [315] и Мажника-Оганова [303] (см. раздел 2.6.1 и 2.6.2) Все рассчитанные механические характеристики предложенных разупорядоченных структур ниже, чем соответствующие величины для *Pmmn*-WB_5. Это может быть связано с нерегулярным расположением борных треугольников, которые играют роль связующих звеньев между

слоями бора в структуре, образуя 3D каркас. В структуре *Pmmn*-WB_5, образованный бором 3D каркас является идеальным, что и приводит к высоким механическим характеристикам. Несмотря на разупорядоченность, твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость предложенных структур всё еще очень высоки по сравнению с твёрдым сплавом. Значение твёрдости для экспериментального образца было рассчитано на основе измеренных упругих модулей с помощью вышеописанных эмпирических моделей. Следует отметить, что структура $WB_{4,2}$, которая наилучшим образом соответствует экспериментальной структуре показывает твёрдость 39,2 ГПа. Такое высокое значение твёрдости близко к экспериментально измеренному для образца, полученного дуговым плавлением.

Табл. 3-7. Механические характеристики предложенных моделей соединения WB_{5-x} в сравнении с экспериментально измеренными значениями объёмного и сдвигового модулей (в ГПа), расстояние от линии декомпозиции ΔH (в мэВ/атом). Твёрдость по Виккерсу (в ГПа) и трещиностойкость (в МПа·м^{0,5}) рассчитывались с помощью эмпирических моделей Мажника-Оганова [303]. Значения, рассчитанные с помощью других эмпирических моделей [296,315] приведены в скобках.

Фаза	B	G	G/B	H_V	K_{IC}	ΔH
Pmmn-WB_5	295	270	0.915	45,2 (45,1)	4,59 (4,01)	7
$P\bar{6}m2$-WB_5	288	224	0.775	30,2 (32,2)	4,27 (3,62)	18
$WB_{4,2}$	280	245	0.875	39,2 (36,6)	3,97 (3,64)	3
$WB_{5,71}$	286	258	0.902	42,7 (42,5)	4,21 (3,86)	82
WB_2	313	248	0.792	33,5 (35,8)	5,0 (4,06)	0
WB_{5-x}-WB_2-B	205	220	1.073	40,7* (47,9*)	3,31* (3,01*)	-
“WB_4”	339 [50]			43,3 ± 2,9 [50]**		-

* эти значения были рассчитаны с использованием эмпирических моделей [296,315] на основе экспериментальных данных о модулях B и G. Следует заметить, что значения B и G были измерены для композита WB_{5-x}-WB_2-B, и не могут в полной степени характеризовать механические свойства чистого WB_{5-x}.

** измерения проводились при нагрузке 0,49 Н

Термобарическая обработка смесей высокодисперсных порошков вольфрама и бора приводит к образованию боридов с различной стехиометрией. Избыток бора необходим для получения максимального содержания бора в соединении, что приводит к образованию высшего борида вольфрама по составу ~WB_5. Поэтому присутствие избытка бора неизбежно будет влиять на механические свойства компактов. Тем не менее, компакты, полученные при низких температурах реакции спекания (1200-1300°C) и давлениях не более 1,5 ГПа имеют твёрдость, по меньшей мере, в 1,5 раза больше, чем сплавы на основе карбида вольфрама, являясь сверхтвёрдыми материалами.

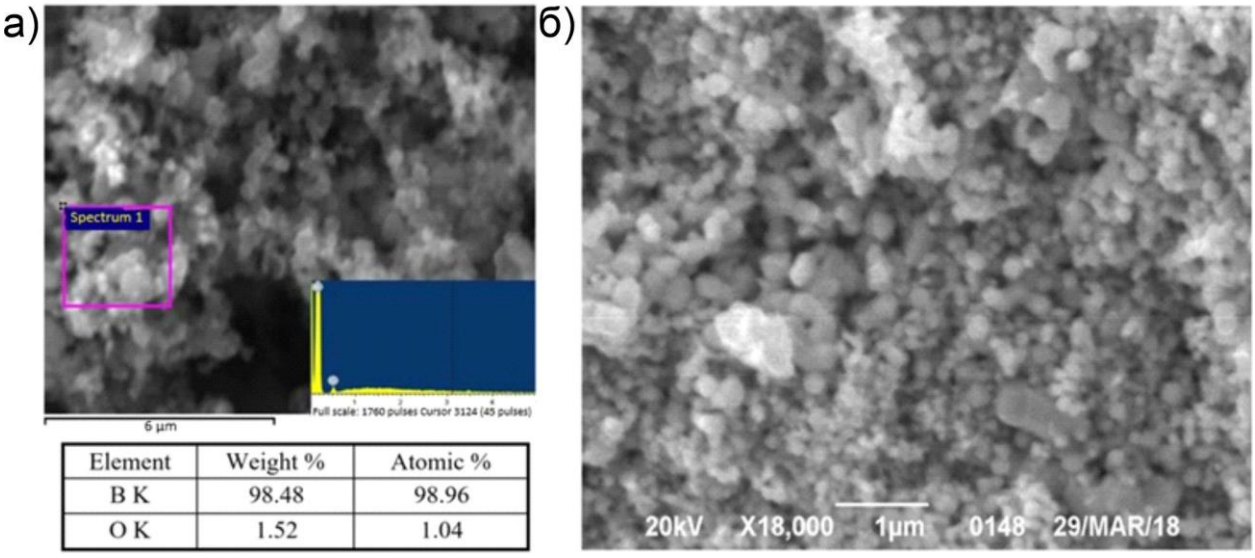
3.4. Экспериментальные методы

Синтез высшего борида вольфрама осуществлялся в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН в ячейках высокого давления типа тороид и в системе поршень-цилиндр. Для уплотнения и электроизоляции поршня использовались ленты штампованного кальцита. Эксперименты проводились при давлении 1,5 ГПа. Нагрев осуществлялся с помощью цилиндрического графитового нагревателя.

Давление в ячейке высокого давления типа тороид создавалось в ячейке из известняка, помещенной между наковальнями из твёрдого сплава со специальным профилем. Калибровка для измерения давления производилась при комнатной температуре путем измерения электропроводности и наблюдения за фазовыми переходами в Bi (2,55 и 7,7 ГПа). Спекание под высоким давлением проводилось при 4-7 ГПа в диапазоне температур от 1100 до 1500°C. После стабилизации приложенного давления образцы нагревались до необходимой температуры, затем камеры охлаждались до комнатной температуры перед сбросом давления.

Время выдержки при максимальной температуре в процессе синтеза составляло 0,5-1,5 минуты в ячейке высокого давления типа тороид и около 10 минут в ячейке поршень-цилиндр.

Для рентгенофазового анализа образцов использовалась камера G670 Guinier Imaging Plate Camera G670 (Huber) с излучателем типа Cu Kα1, а уточнения структуры проводилось в программном пакете GSAS. Исследование микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEM) JEOL JSM-6390, оснащенного анализатором EDS.



Element	Weight %	Atomic %
B K	98.48	98.96
O K	1.52	1.04

Рис. 3-21. Морфология и элементный анализ порошков а) бора и б) вольфрама.

Частицы в порошках вольфрама и бора, используемые для данного исследования, были меньше 1 мкм и имели форму, близкую к равноосной (Рис. 3-21). Эксперименты проводились путём смешивания вольфрама с бором в пропорции 3:10 по весу. Смесь прессовалась в таблетки диаметром 5 мм и высотой 3 мм для спекания в ячейке высокого давления типа тороид и диаметром 15 мм и высотой 7 мм для спекания в ячейке высокого давления типа поршень-цилиндр.

Объёмные B и сдвиговые G упругие модули были рассчитаны в приближении однородной изотропной среды с использованием продольных и сдвиговых скоростей упругих волн [349]. Измерение скоростей в образцах проводилось ультразвуковым эхо-импульсным методом с использованием прибора на базе платформы PXI (National Instruments). Погрешность в определении скоростей распространения продольных и поперечных волн не превышала 0,5%.

3.5. Детали численного расчёта

Стабильные соединения в системе W-B были предсказаны с использованием модуля переменного состава эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [284,288,289]. Для наиболее перспективных составов проводился отдельный эволюционный поиск с использованием модуля поиска кристаллических структур с фиксированным составом. Для каждого рассматриваемого соединения была проведена релаксация геометрии с использованием метода теории функционала электронной плотности (DFT) [350,351] с применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Для расчётов использовался программный пакет VASP [324–326]. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 500 эВ. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из k-точек проводилось с разрешением $2\pi \times 0.05$ Å^{-1}.

В процессе компьютерного поиска первое поколение структур (120 штук) было сгенерировано произвольным образом с 16 (поиск при переменном составе) и 36 (поиск при фиксированном составе) атомами в элементарной ячейке. Последующие поколения генерировались с использованием операторов наследственности (40%), мутации мягких мод (20%), перестановок (20%) и 20% каждого нового поколения

генерировалось с использованием генератора произвольной симметрии и произвольной топологии [291].

Далее для расчёта физических свойств предсказанных стабильных и метастабильных соединений была проведена релаксация кристаллической структуры с высокой точностью. Разбиение первой зоны Бриллюэна проводилось по схеме Монхроста-Пака [353] со следующими сетками *k*-точек для каждой структуры 10×10×10 (*I4/m*-W_2B), 8×8×8 (*Cm*-W_4B_3), 8×8×8 (*C2*-W_6B_5), 8×8×8 (*Cm*-W_8B_7), 10×10×8 ($P\bar{4}2_1m$-WB), 10×10×4 ($I4_1/amd$-WB), 6×10×4 (*Cmcm*-WB), 10×6×4 (*Pm*-W_4B_7), 8×8×4 ($R\bar{3}m$-WB_2), 8×8×8 ($P\bar{6}m2$-WB_3), 8×8×8 ($P6_3/mmc$-WB_4), 8×8×8 (*Pmmn*-WB_5).

Твёрдость по Виккерсу рассчитывалась с использованием эмпирических моделей Чена и Мажника-Оганова (см. раздел 2.5). Зависимость механических свойств от температуры рассчитывалась с помощью процедуры, описанной в разделе 2.7.

Исследование путей фазовых превращений для предсказанных моноборидов вольфрама было проведено с использованием реализованного в программном комплексе USPEX [284,288,289] метода упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB) [290]. Начальные траектории перехода между двумя фазами ($P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$) были построены с помощью алгоритма сопоставления кристаллических структур друг с другом, предложенного Стефановичем (Stevanović) и др. [354]. Детали данного метода описаны в соответствующей публикации [33]. Таким образом, было сгенерировано большое количество начальных путей перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$. После этого каждый из сгенерированных путей переходов был оптимизирован методом VCNEB для определения пути перехода, соответствующего наименьшей активационной энергии и в дальнейшем используемого для детального анализа. Силы, действующие на атомы и механические напряжения в методе VCNEB, рассчитывались с помощью

программного пакета VASP [324–326] с параметризацией Пердью—Бурке—Эрнзенхофа (Perdew—Burke—Ernzerhof, PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Расчет VCNEB начинался с перехода, состоящего из 21 промежуточной структуры, количество которых автоматически увеличивалось в соответствии с работой алгоритма VCNEB. Количество атомов в рассматриваемых суперъячейках было равно 48 из-за разницы количества атомомв в примитивных ячейках структур $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$, которые были равны 12 и 16 соответственно. Это приводит к моделированию фазового перехода в большой размерности конфигурационного пространства. Для точного определения переходных состояний (ПС) и промежуточных минимумов, соответствующих потенциальным метастабильным промежуточным фазам (МС), использовалась техника восходящего – спускающегося изображения [355]. Количество шагов для оптимизации в методе VCNEB было равно 370. Анализ межатомных контактов при фазовом превращении проводился с использованием программного пакета для кристаллохимического анализа TOPOS [356], который позволяет проводить топологический анализ и определять топологические связи между промежуточными структурами.

3.6. Выводы

В данной главе приведены результаты подробного исследования системы W-B с использованием алгоритма глобальной оптимизации USPEX, метода упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB), программного пакета для кристаллохимического анализа TOPOS ии высокотемпературных экспериментальных методов.

Были найдены новые возможные стабильные соединения $P\bar{4}2_1m$-WB, *Cm*-W_4B_3, *C2*-W_6B_5, *Pm*-W_4B_7 и *Pmmn*-WB_5 и исследованы особенности их термодинамической стабильности и физических свойств. Наиболее интересным и перспективным предсказанным соединением

является пентаборид вольфрама WB_5, обладающий высокой твёрдостью по Виккерсу 45 ГПа и высокой трещиностойкостью (~4 МПа·м$^{1/2}$). В дополнение к своим уникальным механическим свойствам, WB_5 термодинамически устойчив при атмосферном давлении при температуре до 2400 K. Все рассмотренные выше результаты исследования позволяют говорить о пентабориде вольфрама как о перспективном материале для приложений в различных областях промышленности.

Было проведено детальное исследование особенностей образования низкотемпературной (T <300 K) фазы моноборида вольфрама $P\bar{4}2_1m$-WB, путём расчёта и анализа фазовых переходов между тремя полиморфными модификациями моноборида вольфрама и построения фазовых (P, T) диаграмм в квазигармоническом и ангармоническом приближениях. Проведённые исследования позволили оценить условия существования (давление, температура) новой фазы $P\bar{4}2_1m$-WB. Детальное исследование фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ было проведено с использованием нового подхода, который объединяет в себе метод упругой ленты с переменной ячейкой (VCNEB) и универсальный кристаллохимический аналитический программный комплекс TOPOS. Использованный комбинированный подход позволил рассчитать активационный барьер фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$.

По результатам проведённого компьютерного моделирования был синтезирован высший борид вольфрама WB_{5-x}, обладающий структурными особенностями предсказанного пентаборида вольфрама. Экспериментальные и теоретические исследования полученного материала подтвердили разупорядоченную структуру синтезированного высшего борида вольфрама и позволили уточнить границы изменения его состава. На основе данных компьютерного моделирования было установлено, что вследствие нерегулярности структуры, стехиометрия высшего борида вольфрама может изменяться от $WB_{4.2}$ до WB_5. Измеренные механические

характеристики согласуются с рассчитанными значениями. Полученные результаты подтверждают перспективность синтеза новых материалов с заданными свойствами на основе предварительного вычислительного поиска. Проведенное в данной работе комплексное теоретическое и экспериментальное исследование синтезированного материала позволяет полностью описать кристаллическую структуру высшего борида вольфрама, который успешно синтезировали на протяжении последних 60 лет.

Результаты оптимизации способа получения высшего борида вольфрама показали возможность использования высокодисперсных компонентов для синтеза объёмных компактов на основе WB_{5-x} как при высоких, так и при низких давлениях.

ГЛАВА 4. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК НОВЫХ СВЕРХТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ранее в Главе 1 отмечалось, что вследствие различных трудностей в экспериментальном определении точного состава и структуры в синтезируемых боридах переходных металлов, их кристаллическая структура и физические свойства, остаются не до конца изученными. В данной главе диссертационного исследования описываются результаты проведения эволюционного поиска и анализа физических свойств термодинамически стабильных и метастабильных соединений на основе боридов хрома, молибдена и гафния, а также карбидов и нитридов хрома. В результате проведённых исследований показано, что высокая механическая жёсткость боридов переходных металлов определяется структурой подрешётки бора, а не только его количеством, как считалось ранее. Проведённые исследования системы Mo-B позволяют более точно интерпретировать получаемые экспериментальные результаты.

4.1. Предсказание сверхтвёрдых боридов и карбидов хрома

В данной части диссертации приведены результаты моделирования и исследования новых соединений карбидов и боридов хрома с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX и теории функционала электронной плотности (DFT). Важно отметить, что ранее не проводились теоретические работы по изучению боридов и карбидов хрома с использованием методов глобальной оптимизации структуры и физических свойств, а рассматривались лишь отдельные гипотетические структуры.

4.1.1. Кристаллическая структура и стабильность соединений Cr-B и Cr-C

Эволюционный поиск стабильных боридов и карбидов хрома проводился без внешнего давления. Расчёт энтальпий образования найденных соединений различного состава позволил построить фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для боридов и карбидов хрома, как показано на Рис. 4-1а,б. Соединения, находящиеся на линии декомпозиции (Maxwell's convex hull construction) и обозначенные красными точками, являются термодинамически стабильными.

Среди термодинамически стабильных боридов хрома, Рис. 4-1а, присутствуют шесть соединений: $I4/m$-Cr_2B, $I4/mcm$-Cr_5B_3, $Cmcm$-CrB, $Immm$-Cr_3B_4, $P6/mmm$-CrB_2 и $Pnnm$-CrB_4. Кристаллические структуры этих соединений изображены на Рис. 4-1в. Все эти соединения являются экспериментально известными [67,68,72], что говорит о корректности и предсказательной силе используемого метода исследования.

В системе Cr-C были предсказаны три термодинамически стабильных соединения: $Pnma$-Cr_7C_3, $Pmn2_1$-Cr_2C, $Pnma$-Cr_3C_2 (см. Рис. 4-1б,в). Одна стабильная структура, известная экспериментально как$Fm\bar{3}m$-$Cr_{23}C_6$ [65], вследствие большого количества атомов в элементарной ячейке (116) была рассчитана отдельно (синяя точка на Рис. 4-1б), поскольку критерий поиска ограничивает число атомов в ячейке, не более 32.

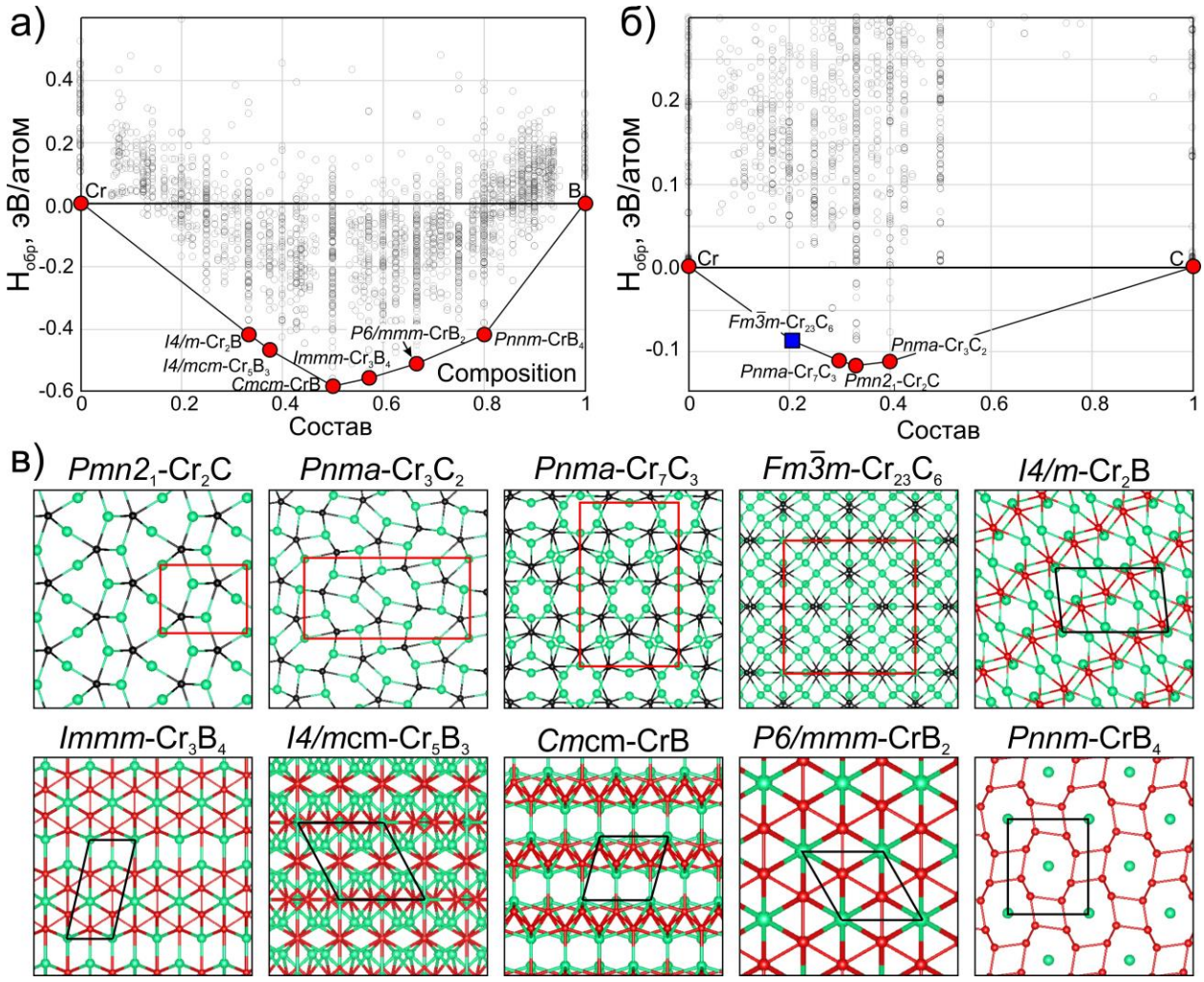


Рис. 4-1. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для а) боридов и б) карбидов хрома. Красные точки обозначают стабильные соединения, выколотые – метастабильные. Квадратом обозначен карбид $Fm\bar{3}m$-$Cr_{23}C_6$, структура которого взята из работы [65]. в) Кристаллические структуры предсказанных термодинамически стабильных карбидов и боридов хрома. Атомы хрома показаны зеленым цветом, углерод – чёрным, бор – красным.

Помимо экспериментально известных карбидов хрома впервые было предсказано новое термодинамически стабильное соединение $Pmn2_1$-Cr_2C. Данные о кристаллической структуре рассматриваемых материалов приведены в Табл. 4-1.

Табл. 4-1. Данные о кристаллической структуре предсказанных боридов и карбидов хрома.

Соединение	Группа симметрии	Параметры решётки, Å	V, Å^3/с.е.	ρ, г/см^3
Cr_2B	$I4/m$	a = 4,21, b = 6,59, c = 4,04	27,95	6,82
Cr_5B_3	$I4/mcm$	a = 5,43, b = 2,66, c = 4,56	73,15	6,64
CrB	$Cmcm$	a = 2,92, b = 7,84, c = 2,92 (теор.: a = 2,93, b = 7,84, c = 2,92) [40] (эксп.: a = 2,959, b = 7,846, c = 2,919) [40]	66,79	6,25
Cr_3B_4	$Immm$	a = b = 2,92, c = 6,54	55,82	5,93
CrB_4	$Pnnm$	a = 5,47, b = 2,85, c = 4,72 (эксп.: a = 5,48, b = 2,87, c = 4,74) [70,72] (эксп.: a = 5,48, b = 2,87, c = 4,75) [69]	36,85	4,29
CrB_2	$P6/mmm$	a = b = 2,98, c = 2,91 (теор.: a = b = 2,97, c = 3,08) [357] (эксп.: a = b = 2,97, c = 3,07) [66,72]	22,46	5,44
Cr_7C_3	$Pnma$	a = 4,48, b = 6,94, c = 12,01 (теор.: a = 4,51, b = 6,91, c = 12,08) [65] (эксп.: a = 4,53, b = 7,01, c = 12,14) [358]	93,46	7,11
Cr_2C	$Pmn2_1$	a = 5,01, b = 2,82, c = 3,98	28,13	6,85
Cr_3C_2	$Pnma$	a = 2,78, b = 5,47, c = 11,45 (теор.: a = 2,79, b = 5,48, c = 11,47) [65] (эксп.: a = 2,83, b = 5,55, c = 11,49) [359]	43,72	6,84
$Cr_{23}C_6$	$Fm\bar{3}m$	a = b = c = 10,82 (теор.: a = b = c = 10,56) [65] (эксп.: a = b = c = 10,66) [360]	291,04	7,09

4.1.2. Механические свойства карбидов и боридов хрома

Предсказание твёрдых и сверхтвёрдых боридов и карбидов хрома проводилось с использованием метода многокритериальной оптимизации Парето, в которой оптимизировались сразу два физических свойства соединений – энергия и твёрдость (рассчитанная с использованием модели Ляхова-Оганова [297]). Результаты компьютерного поиска приведены на Рис. 4-2а,б. Все точки, соединённые линиями, принадлежат к определённому Парето-фронту. К первому Парето-фронту принадлежат наиболее стабильные соединения, имеющие наибольшую твёрдость. Дальнейшее исследование было проведено для наиболее перспективных

соединений, находящихся в первых пяти Парето-фронтах, см. красные точки на Рис. 4-2а,б.

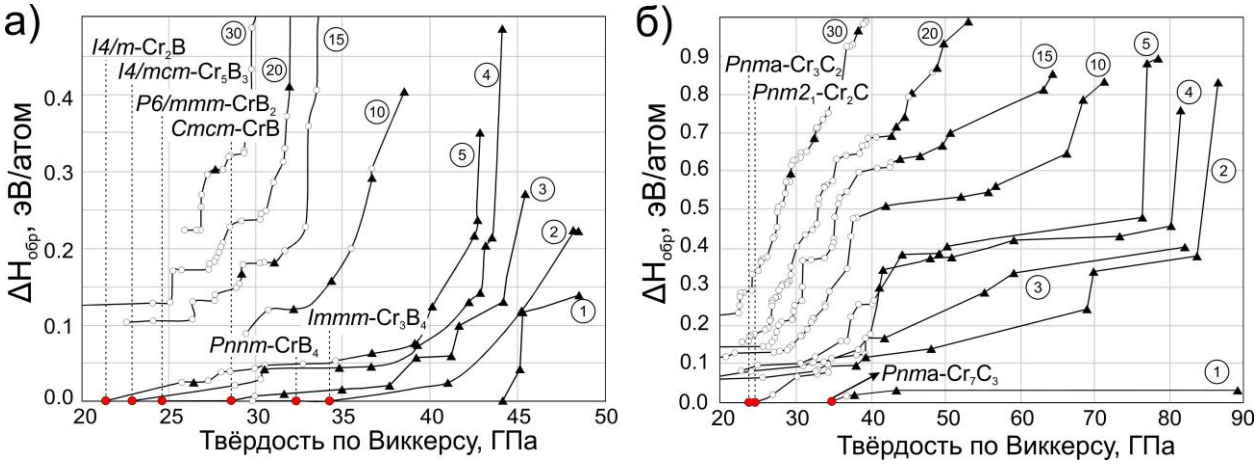


Рис. 4-2. Результат Парето оптимизации в координатах энтальпии образования и твёрдости по Виккерсу для систем а) Cr-B и б) Cr-C. Числа в кружках обозначают номер Парето-фронта. Круглые большие точки обозначают стабильные соединения, выколотые – метастабильные бинарные соединения, чёрные треугольники – однокомпонентные соединения.

Для проведения Парето оптимизации твёрдость рассчитывалась с использованием модели Ляхова-Оганова (см. раздел 2.5). Эта модель имеет ряд преимуществ (быстрота расчёта и стабильность) по сравнению с моделью Чена при быстром скрининге твёрдости соединений в процессе компьютерного поиска. Однако, модель Чена [296] (см. раздел 2.5) является более точной и была использована для дальнейших расчётов механических свойств рассматриваемых материалов. Рассчитанные значения твёрдости по Виккерсу с использованием различных моделей приведены в Табл. 4-2. Важно отметить, что рассчитанные значения твёрдости с использованием моделей Чена и Ляхова-Оганова для боридов и карбидов переходных металлов согласуются друг с другом, а также с экспериментальными данными, см. Табл. 4-2 и обзор [17].

Наибольшая твёрдость по Виккерсу наблюдается для боридов хрома. Тетраборид хрома CrB_4 имеет наибольшую твёрдость 47,6 ГПа, в то время как твёрдость остальных боридов хрома не превышает 35 ГПа (см. Табл. 4-2), что хорошо согласуется с ранними экспериментальными данными [17,71,72]. Другие соединения с более высокой твёрдостью имеют сравнительно высокую энтальпию образования и, следовательно, являются метастабильными или нестабильными при нулевом давлении (см. Рис. 4-2а). Большинство соединений с твёрдостью по Виккерсу > 40 ГПа являются различными аллотропными модификациями бора.

Все предсказанные стабильные соединения карбидов хрома имеют твёрдость по Виккерсу меньше 22 ГПа, что согласуется с экспериментальными данными [62–64] (см. Табл. 4-2). Соединения с твёрдостью 70-80 ГПа – это гипотетические метастабильные аллотропные модификации углерода (см. Рис. 4-2б). Самым твёрдым соединением, находящимся на первом Парето-фронте, является алмаз с твёрдостью 89 ГПа и относительной энтальпией образования 0.028 эВ/атом, что также согласуется с экспериментом [361,362].

Табл. 4-2. Механические свойства боридов и карбидов хрома. Объемный модуль (B), сдвиговый модуль (G), твёрдость по Виккерсу, рассчитанная с помощью моделей Гао (H_G), Чена (H_C) и Ляхова-Оганова (H_{LO}), модуль Пуга (Pugh ratio, $k=G/B$).

Соединение	Группа симм.	B, ГПа	G, ГПа	H_G, ГПа	H_C, ГПа	H_{LO}, ГПа	k
Cr_2B	$I4/m$	269,5	178,3	28,1	22,6	21,5	0,66
Cr_5B_3	$I4/mcm$	250,7	189,4	26,2	27,9	22,9	0,76
CrB	$Cmcm$	255,3 (теор.: 304,8) [40] (эксп.: 269) [40]	209,5 (теор.: 225,4) [40]	32,6 (эксп.: 19,2-23) [40,71]	33,2	28,6	0,82
Cr_3B_4	$Immm$	276,6	202,8	32,9 (эксп.: 20,9-23,0) [71]	28,1	34,1	0,73
CrB_4	$Pnnm$	252,6 (теор.: 265) [70] (эксп.: 232) [72]	251,8 (теор.: 267 [74]) (эксп.: 261 [70])	36,6 (теор.: 46,8) [41] (эксп.: 28,6-44) [72]	47,6 (теор.: 48) [70]	32,9	0,83
CrB_2	$P6/mmm$	278,4 (теор.: 298) [41] (эксп.: 228) [72]	156,4 (теор.: 172) [41]	23,6 (эксп.: 23,1-15,8) [72]	16,6	24,8	0,56
Cr_7C_3	$Pnma$	264,6 (теор.: 300,6) [65]	104,4 (теор.: 118) [65]	25,1 (теор.: 18,3 [65])	7,2	33,1	0,44

Соединение	Группа симм.	B, ГПа	G, ГПа	H_G, ГПа	H_C, ГПа	H_{LO}, ГПа	k
				(эксп: 16.9, [63] 17, [363] 16 [64])			
Cr_2C	$Pmn2_1$	292.8	184.5	27.3	21.6	24.5	0.63
Cr_3C_2	$Pnma$	296.2 (теор.: 312.9) [65]	163.6 (теор.: 162) [358]	26.6 (теор.: 20.9 [65]) (эксп.: 18.9, [363] 18.3 [364])	16.7	31.5	0.55
$Cr_{23}C_6$ Работа [65]	$Fm\bar{3}m$	263.4 (теор.: 282.3) [65] (эксп.: 300) [358]	178.3	24.8 (теор.: 13.2, [65] эксп.: 15 [363])	14.1	21.5	0.53

Рассчитанные значения объёмного и сдвигового модулей, которые были использованы для расчёта твёрдости по Виккерсу в модели Чена, также приведены в Табл. 4-2. В системе Cr-B наибольшим объёмным модулем, равным 278 ГПа обладает $P6/mmm$ -CrB_2. Соединение $Pnnm$ -CrB_4 обладает наибольшим значением сдвигового модуля 252 ГПа, которое согласуется с теоретическими и экспериментальными данными (267 [74] и 261 ГПа [70] соответственно).

Среди карбидов хрома наибольший объёмный модуль, равный 296 ГПа, принадлежит структуре $Pnma$-Cr_3C_2, а наибольший сдвиговый модуль (292 ГПа) был найден у новой структуры $Pmn2_1$-Cr_2C. Более детальная информацию об упругих постоянных предсказанных боридов и карбидов хрома представлена в Табл. 4-3.

Табл. 4-3. Механические свойства предсказанных соединений в системах Cr-B и Cr-C. Упругие постоянные C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55} и C_{66} даны в ГПа, и скорости распространения акустических волн (v_{LA}, v_{TA}) даны в км/с.

	$I4/m$ Cr_2B	$I4/mcm$ Cr_5B_3	$Cmcm$ CrB	$Immm$ Cr_3B_4	$Pnnm$ CrB_4	$Pnma$ Cr_7C_3	$Pmn2$ Cr_2C	$Pnma$ Cr_3C_2	$Fm\bar{3}m$ $Cr_{23}C_6$
C_{11}	509	502	528	499	822 934 [41] 880 [70]	401 410 [65] 409 [358]	577	515 447 [65] 484 [358]	445 473 [65] 481 [358] 487 [365]
C_{22}	C_{11}	C_{11}	514	559	441 503 [41] 473 [70]	438	475	432 545 [65] 554 [358]	C_{11}
C_{33}	505	496	569	C_{22}	522 587 [41] 554 [70]	C_{11}	540	456 471 [65] 491 [358]	C_{11}
C_{12}	147	138	145	159	93 117 [41] 95 [70]	228, 241 [65] 252 [358]	162	203 217 [65] 229 [358]	185 186 [65] 209 [358] 200 [365]
C_{13}	C_{12}	C_{12}	85	166	79 78 [41] 65 [70]	C_{12} 203 [65] 227 [358]	190	212 243 [65] 243 [358]	C_{12}
C_{23}	154	122	135	C_{13}	109	230	C_{12}	223	C_{12}

	$I4/m$	$I4/mcm$	$Cmcm$	$Immm$	$Pnnm$	$Pnma$	$Pmn2$	$Pnma$	$Fm\bar{3}m$
	Cr_2B	Cr_5B_3	CrB	Cr_3B_4	CrB_4	Cr_7C_3	Cr_2C	Cr_3C_2	$Cr_{23}C_6$
					107 [70]	257 [65] 333 [358]		217,9 [65] 244 [358]	
C_{44}	183	187	220	225	286 266 [41] 280 [70]	144 168 [65] 145 [358]	202	236 237 [65] 230 [358]	146 146 [65] 138 [358] 149 [365]
C_{55}	178	194	198	201	255 296 [41] 250 [70]	128 124 [65] 123 [358]	C_{44}	125 116 [65] 111 [358]	C_{44}
C_{66}	C_{55}	C_{55}	215	238	C_{55} 271 [41] 254 [70]	78 108 [65] 82 [358]	162	C_{44} 241 [65] 235 [358]	C_{44}
v_{LA}	8,6	8,7	9,2	8,7	13,8	7,5	9,2	8,7	7,9
v_{TA}	5,2	5,2	5,5	4,9	9,2	3,5	5,5	4,8	4,3

Результаты глобальной оптимизации кристаллической структуры и механических свойств соединений в системах Cr-B и Cr-C показали, что единственным сверхтвёрдым соединением является тетраборид хрома, с твёрдостью по Виккерсу 48 ГПа. В системе Cr-C было предсказано новое соединение $Pmn2_1$ -Cr_2C, обладающее твёрдостью менее 30 ГПа, что не позволяет рассматривать его в качестве нового сверхтвёрдого материала для широкого применения в промышленности.

4.2. Предсказание стабильных нитридов хрома и исследование их физических свойств

Экспериментально нитриды хрома не настолько хорошо исследованы, как бориды или карбиды хрома (см. раздел 1.1). Наиболее известным соединением является мононитрид хрома CrN, который имеет кубическую парамагнитную фазу B1 (структура типа NaCl) с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ [366,367]. Однако неоднократно было показано, что при температуре ниже температуры Нееля (Néel temperature) (200-287 K) [367–370] B1-CrN претерпевает фазовый переход в ромбическую антиферромагнитную модификацию с симметрией $Pnma$ [367,369]. Данный переход также был исследован теоретически [371], а электронные и магнитные свойства нитридов хрома при низких температурах являются предметом особого интереса для исследования [367,371–374].

Помимо мононитрида хрома существует еще одно соединение – Cr_2N, которое появляется одновременно с CrN в процессе синтеза плёнок нитридов хрома. Такие плёнки обладают высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью [375–378]. Покрытия из Cr_2N могут быть синтезированы с помощью твердофазной реакции метатезиса $CrCl_3$ и Li_3N [379] путём контроля потока азота [377,378,380–382]. Теоретические предсказания кристаллической структуры Cr_2N [383] были основаны на экспериментальных данных Эрикссона (Eriksson) [380], где говорилось о тригональной структуре с симметрией $P\bar{3}1m$ и параметрами решетки a = 4.752 Å, c = 4.429 Å, однако, точное положение атомов азота в стехиометричном соединении не было установлено, но отмечался дефицит по азоту [384]. Недавно было проведено теоретическое исследование атомной структуры и физических свойств ряда соединений Cr_2N с различным расположением атомов азота для проведения уточнения кристаллической структуры этого соединения [385].

Кроме высокой твёрдости нитриды хрома интересны с точки зрения хранения энергии и могут рассматриваться в качестве материалов с высокой

плотностью энергии за счёт присутствия полимерных фрагментов азота в них. Для того, чтобы получить полимеризованный азот, необходимо приложить давление > 110 ГПа [386]. Такие высокие давления ограничивают широкое практическое применение полимеризованного азота для энергетики. Одним из возможных способов уменьшения давления полимеризации является использование атомов металлов (таких, как хром) в смеси с азотом. В самом деле, в ранних работах было показано, что присутствие натрия в смеси с азотом уменьшает давление до ~80 ГПа с образованием соединения NaN_3 [387].

4.2.1. Эволюционный поиск стабильных соединений

Используемый в данной работе эволюционный поиск стабильных соединений в системе Cr-N позволил обнаружить только два термодинамически стабильных соединения: $Pnma$-CrN и $Pnnm$-Cr_2N, см. красные точки на Рис. 4-3а. Эти соединения также известны из предыдущих экспериментальных исследований [366,367,377–382], хотя кристаллическая структура Cr_2N до сих пор не определена.

На Рис. 4-3а белыми точками обозначены предсказанные метастабильные соединения $P6_3/mmc$-Cr_2N, $P\bar{6}m2$-CrN, $R3c$-CrN_4 и $C2/m$-CrN_4. Последние два соединения содержат большое количество азота, приходящееся на один атом металла, что может быть полезно для хранения энергии (см. выше). Эти соединения также имеют сравнительно высокую положительную энтальпию образования (Рис. 4-3а), которая, тем не менее, может быть снижена приложением давления (см. ниже). Кристаллическая структура предсказанных нитридов хрома изображена на Рис. 4-3б, более детальная информация о структуре приведена в Табл. 4-4.

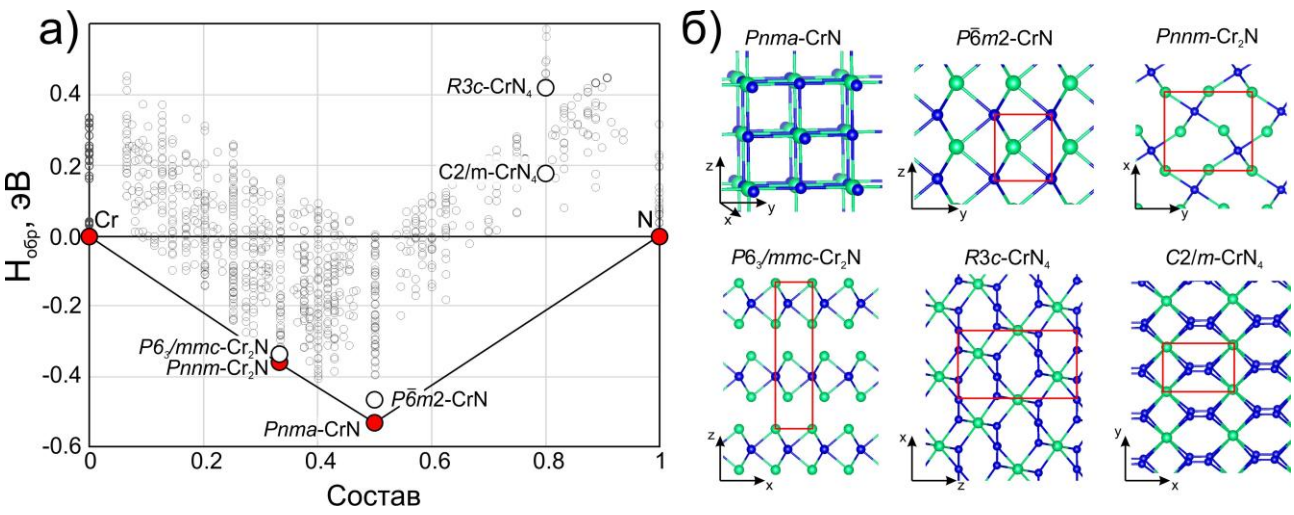


Рис. 4-3. а) Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для нитридов хрома; б) кристаллические структуры CrN, Cr_2N и CrN_4. Зелёным цветом обозначены атомы хрома, синим – азот.

Для сравнения кристаллической структуры предсказанных соединений с экспериментальными были смоделированы дифрактограммы двух термодинамически стабильных соединений $Pnma$-CrN и $Pnnm$-Cr_2N (Рис. 4-4). Видно хорошее согласие между смоделированными и экспериментальными дифрактограммами из работы [379] для $Pnma$-CrN (Рис. 4-4а). Особо отметим, что дифрактограмма для предсказанного соединения $Pnnm$ -Cr_2N идеально согласуются с экспериментальными данными из работы [379] (см. Рис. 4-4б). Кристаллическая структура нитрида хрома Cr_2N, обнаруженного экспериментально [377–382], не была расшифрована до настоящего времени. Основываясь на проведенном анализе, в настоящей работе определена пространственная группа этого соединения как $Pnnm$, а его кристаллическая структура имеет структурный тип хлорида кальция ($CaCl_2$) [388] и пост-стишовита SiO_2 [389] (см. Рис. 4-4б).

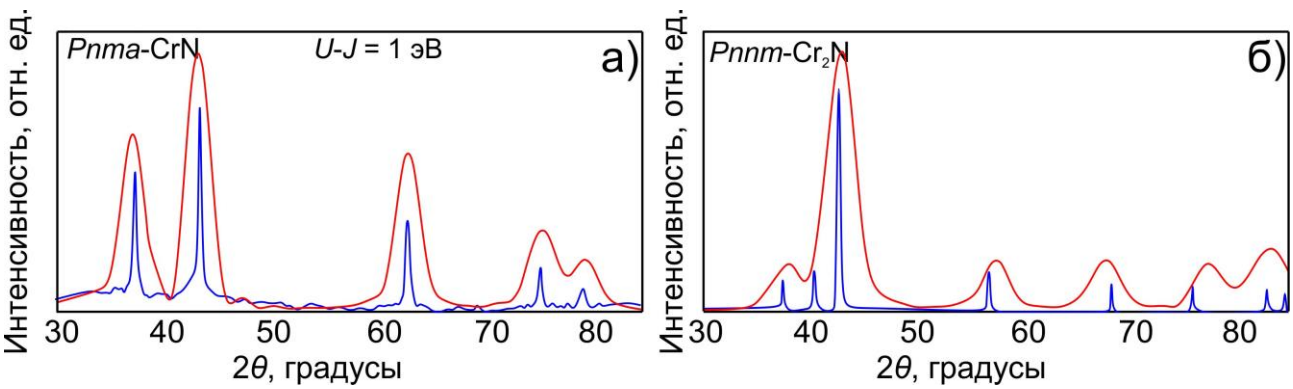


Рис. 4-4. Смоделированные дифрактограммы при длине волны λ = 1.54 Å для а) $Pnma$ -CrN и б) $Pnnm$ -Cr_2N. Линии синего цвета показывают экспериментальные данные из работы [379].

Соединение $Pnma$ -CrN имеет структуру типа NaCl с ромбическим искажением, вызванным антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов хрома, в то время как предсказанная фаза $P\bar{6}m2$ -CrN изоструктурна карбиду вольфрама (WC). Можно предположить, что $P\bar{6}m2$-CrN будет обладать выдающимися механическими свойства, сравнимыми с WC, см. Рис. 4-3б. Соединение Cr_2N с пространственной группой симметрии $P6_3/mmc$ имеет слоистую структуру, аналогичную кристаллам дихалькогенидов переходных металлов, см. Рис. 4-3б. Это соединение может рассматриваться в качестве одного из кандидатов для получения монослойных плёнок путём микромеханического отщепления от кристалла, как, например, были получены монослойные плёнки дихалькогенидов переходных металлов [390,391]. Предсказанные тетранитриды хрома – CrN_4 имеют пространственные группы симметрии $R3c$ и $C2/m$. Их кристаллические структуры показаны на Рис. 4-3б. Структурные параметры и расстояние до линии декомпозиции (Рис. 4-3а) приведены в Табл. 4-4.

Табл. 4-4. Структурные параметры соединений в системе Cr-N

Соединение	Параметры решётки, Å	V, Å^3/с.е.	ρ, г/см^3	Координаты				$\Delta H_{обр}$, эВ
$Pnma$ CrN (*U-J*=1 eV)	a = c = 4,19, b = 4,17 a = 4,148 [367] a = 4,1513 [369]	18,33	5,97	Cr N	0,000 0,500	0,000 0,500	0,000 0,500	0,0
$P\bar{6}m2$ CrN (*U-J*=1 eV)	a = b = 2,67, c = 2,59	16,05	6,82	Cr N	0,000 0,333	0,000 0,666	0,000 0,500	0,066
$Pnnm$ Cr_2N	a = 4,79, b = 4,33, c = 2,79	29,12	7,13	Cr N	0,164 0,000	0,242 0,500	0,000 0,500	0,0
$P6_3/mmc$ Cr_2N	a = b = 2,67, c = 9,19	28,29	6,93	Cr N	0,000 0,000	-0,172 -0,162	-0,112 0,250	0,005
$C2/m$ CrN_4 (*U-J*=1 eV)	a = 7,64, b = 7,45, c = 3,91	44,41	3,32	Cr1 Cr2 N1 N2 N3	0,000 0,000 0,500 0,285 -0,279	0,000 0,500 0,280 0,000 0,000	0,000 0,000 -0,349 0,371 0,328	0,364
$R3c$ CrN_4 (*U-J*=1 eV)	a = b = 4,56, c = 13,81	49,74	4,18	Cr N1 N2	0,000 0,339 0,000	0,000 0,376 0,000	-0,157 0,250 -0,421	0,689
$P\bar{6}m2$ CrN_2 [392]	a = b = 2,68, c = 3,67 a = b = 2,72, c = 3,71 [392]	22,76 23,86 [392]	4,24	Cr N	0,000 0,666	0,000 0,333	0,000 0,682	0,055

4.2.2. Динамическая стабильность и фазовые диаграммы нитридов хрома

Динамическая стабильность предсказанных соединений исследовалась с помощью расчёта плотности фононных состояний, которая изображена на Рис. 4-5а. Отсутствие мнимых мод в фононных спектрах говорит о динамической устойчивости обеих фаз CrN (см. Рис. 4-5а). Обе фазы Cr_2N также являются динамически стабильными (см. Рис. 4-5а). В отличие от мононитридов и тетранитридов хрома, для исследования металлических Cr_2N соединений не использовалась коррекция Хаббарда в методе DFT. Описание причин выбора данного метода для ряда соединений приводится в разделе 4.2.4.

Две фазы тетранитридов хрома с наименьшей энтальпией образования являются соединениями с высокой плотностью энергии, т.к. содержат в себе полимерные цепочки азота из 2-х атомов ($C2/m$-CrN_4) и плоские треугольные NN_3-группы (аналогичные NO_3-группам, в которых кислород заменен на азот;

*R*3*c*-CrN_4 изоструктурен кальциту $CaCO_3$ и $NaNO_3$). Эффект электронных корреляций для данных соединений оказался критически важным для стабильности. Обе фазы тетранитридов хрома динамически нестабильные, если *U*-*J* = 0 эВ (см. раздел 4.2.4), и становятся динамически стабильными при *U*-*J* = 1 эВ (см. Рис. 4-5б).

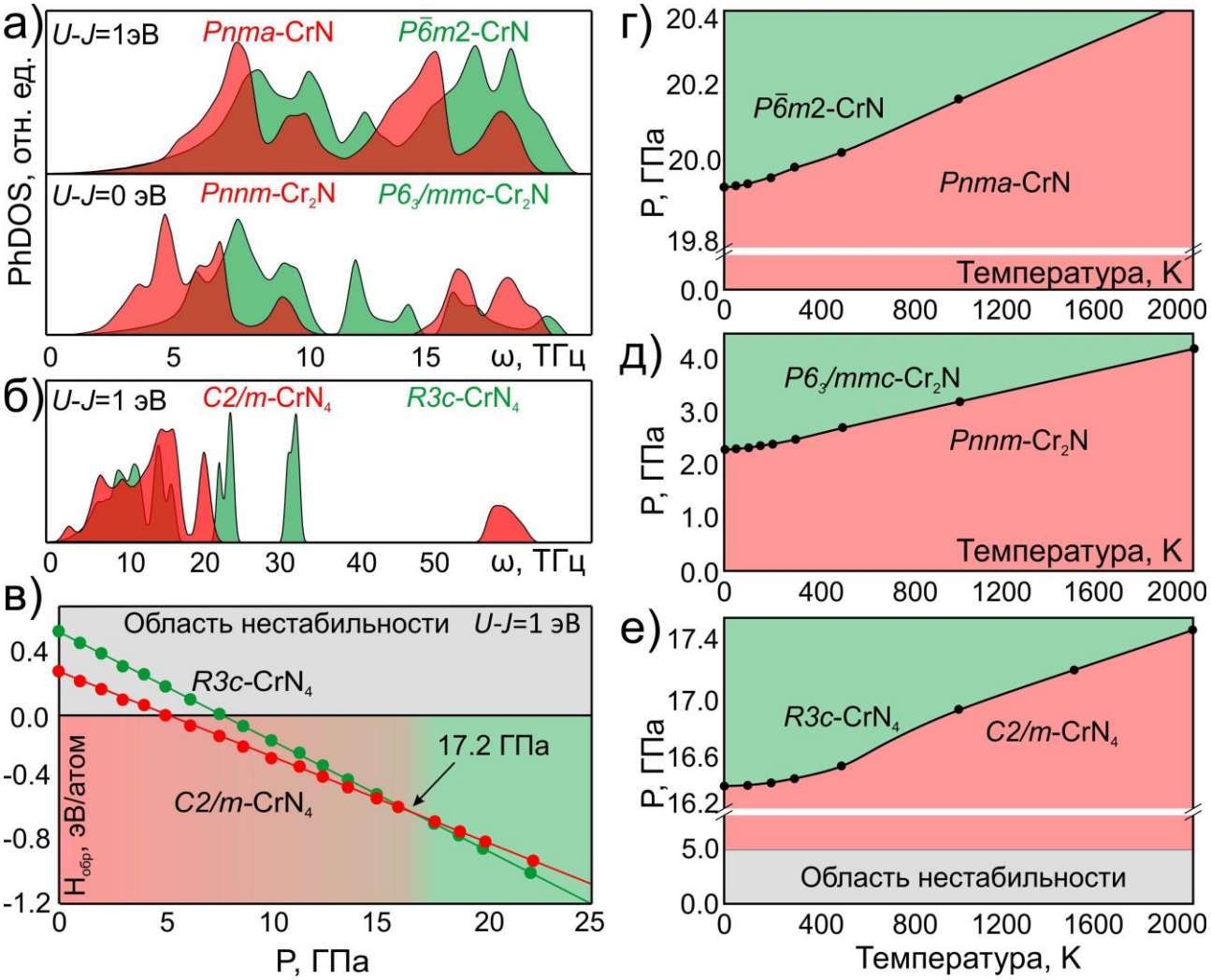


Рис. 4-5. Плотности фононных состояний для предсказанных соединений а) CrN, Cr_2N и б) CrN_4; в) зависимость энтальпии образования от давления для тетранитридов хрома. Фазовые диаграммы г) CrN, д) Cr_2N и е) CrN_4.

Как отмечалось ранее, обе фазы CrN_4 являются термодинамически метастабильными при нулевом давлении и имеют положительную энтальпию образования (см. Рис. 4-3а). Но, при давлении выше 5 ГПа энтальпия образования $C2/m$ фазы становится отрицательной, а для $R3c$-CrN_4 давление должно быть выше 7,5 ГПа. При давлении 17 ГПа происходит фазовый переход

$C2/m \rightarrow R3c$, как видно из Рис. 4-5в. Полученные данные означают, что $R3c$-CrN_4 потенциально может быть синтезирован при давлении больше 7 ГПа. Расчёт давления фазового перехода с поправкой Хаббарда, с параметром *U-J* от 0 до 5 эВ, даёт значения давлений от 12 до 24 ГПа при 0 K, а при давлениях выше 15 ГПа обе фазы тетранитридов хрома становятся термодинамически стабильными, см. Рис. 4-6.

Условия термодинамической стабильности (давление, температура) оценивались путём расчёта фазовых диаграмм, изображенных на Рис. 4-5г-е. Видно, что переход $Pnma \rightarrow P\bar{6}m2$ в мононитридах хрома происходит при давлении около 20 ГПа при комнатной температуре, что является экспериментально достижимым давлением. Граница фазового равновесия между $Pnnm$ и $P6_3/mmc$ фазами Cr_2N показана на Рис. 4-5д, где $Pnnm$ переходит в $P6_3/mmc$ при давлении 2,5 ГПа (при комнатной температуре). Таким образом, синтез новой фазы Cr_2N является вполне экспериментально выполнимой задачей. Кроме того, в соответствии с проведёнными расчётами $P6_3/mmc$-Cr_2N является динамически стабильным соединением в отсутствие давления (Рис. 4-5а). Рассчитанная фазовая диаграмма перехода $C2/m \rightarrow R3c$ в фазах CrN_4 изображена на Рис. 4-5е, где давление фазового перехода равно 16,5 ГПа при комнатной температуре.

Как упоминалось выше, наличие полимерных цепочек азота в соединениях CrN_4 позволяет рассматривать их в качестве соединений с высокой плотностью энергии. Была рассчитана плотность энергии в CrN_4 (равная энтальпии реакции $CrN_4 \rightarrow CrN + 3/2\, N_2$), которая оказалась равной 1,96 и 3,51 МДж/кг для $C2/m$ и $R3c$ фаз соответственно. Для сравнения отметим, что плотность энергии тринитротолуола (TNT) составляет 4,6 МДж/кг [393], пороха – 3 МДж/кг, нитроглицерина – 6,6 МДж/кг [394] и азида свинца – 2,6 МДж/кг [395]. Полученные результаты показывают, что наличие металла, такого как Cr, уменьшает давление полимеризации азота, одновременно уменьшая (незначительно) плотность энергии.

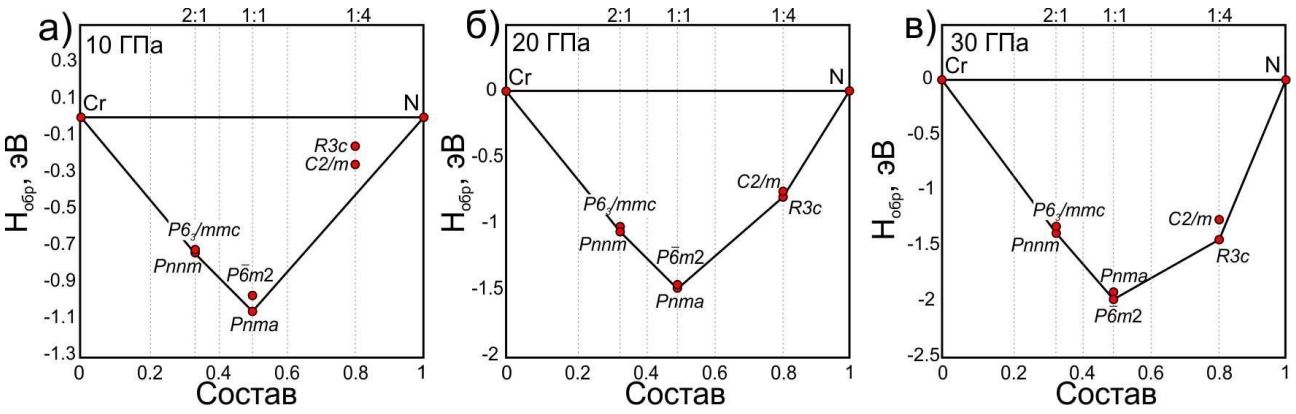


Рис. 4-6. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для нитридов хрома, рассчитанные при давлениях а) 10, б) 20 и в) 30 ГПа.

Для оценки возможности образования новых соединений с высокой плотностью энергии (CrN_4) были рассчитаны энтальпии образования для всех соединений в системе Cr-N при давлениях 10, 20 и 30 ГПа, как показано на Рис. 4-6. Видно, что при увеличении давления новые соединения не образуются, а $R3c$ -CrN_4 становится термодинамически стабильным при давлении выше ~15 ГПа.

4.2.3. Механические свойства нитридов хрома

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что термодинамически стабильные CrN и Cr_2N имеют твёрдость до 30 ГПа. Следует также отметить, что ранее исследованная гипотетическая структура CrN_2 [392] имеет более высокую твёрдость (~45 ГПа), рассчитанную с помощью моделей Гао и Ляхова-Оганова (см. Табл. 4-5), в то время как модель Чена показывает меньшую твёрдость 29 ГПа.

Проведённые расчёты твёрдости по Виккерсу (модель Ляхова-Оганова) для $R3c$ -CrN_4 показали значение твёрдости по Виккерсу ~ 60 ГПа. Такое завышенное значение твёрдости является недостатком модели Ляхова-Оганова, которая может некорректно предсказывать твёрдость соединений с большим количеством N-N связей. Сила связи N-N является очень большой, что следует напрямую из большой энергии образования N-N связи. Вследствие этого полинитриды будут иметь переоценённую твёрдость, рассчитанную в соответствии с этой моделью [297]. Модель Чена даёт более низкое значение

твёрдости, близкое к экспериментальному (см. Табл. 4-5). Для остальных соединений нитридов хрома согласие между тремя моделями твёрдости достаточно хорошее.

Табл. 4-5. Механические свойства нитридов хрома. Объемный модуль (*B*) в ГПа, сдвиговый модуль (*G*) в ГПа, твёрдость по Виккерсу в ГПа, рассчитанная с помощью моделей Гао (H_G), Чена (H_C) и Ляхова-Оганова (H_{LO}), модуль Пуга (Pugh ratio, k=G/B), коэффициент теплового расширения (α) в 10^{-6} K^{-1}.

Фаза	Группа симм.	*B*	*G*	H_G	H_C	H_{LO}	*k*	α
CrN (*U*-*J*=1 эВ)	$Pnma$	221 262 [369]	152	35,8	21,4	34,8	0,72	2,01
CrN (*U*-*J*=1 эВ)	$P\bar{6}m2$	312	220	36,8	28,2	34,6	0,74	2,14
Cr_2N	$Pnnm$	235	133	31,8	15,0	31,3	0,59	2,05
Cr_2N	$P6_3/mmc$	239	116	37,9	11,0	41,0	0,47	2,55
CrN_4 (*U*-*J*=1 эВ)	$C2/m$	26	21	46,8	2,2	31,6	0,82	6,52
CrN_4 (*U*-*J*=1 эВ)	$R3c$	176	101	57,2	12,5	59,5	0,59	1,39
CrN_2 Работа [392]	$P\bar{6}m2$	273 366 [392]	235 256 [392]	46 46 [392]	29,5	44,4	0,69	–

4.2.4. Выбор параметров расчёта для системы Cr-N

Вследствие того, что соединения на основе хрома могут обладать магнетизмом, для корректного описания физических свойств нитридов хрома нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским (*U*) и обменным (*J*) взаимодействиям в атомах [396]. В работах [374,397] по исследованию магнитных состояний в мононитридах хрома со структурой каменной соли использовалось значение *U*-*J* равное 3 эВ. Известно, что для расчёта различных свойств необходимо каждый раз подбирать оптимальные значения *U*-*J*. В данном исследовании, для поиска теормодинамически стабильных соединений, наиболее важным фактором

является энтальпия образования. Для подбора оптимального параметра *U-J* была рассчитана энтальпия образования CrN при значениях *U-J* от 0 до 5 эВ и проведено сравнение с экспериментально известной величиной ΔH = 0,64 эВ/атом [398]. Было получено, что при *U-J* = 1 эВ значение энтальпии образования наилучшим образом соответствует экспериментально измеренной величине и равно 0,53 эВ/атом. Кроме того, были рассчитаны параметры решётки CrN с использованием метода GGA+*U* с параметром *U-J* = 1 эВ. Рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями: a_{calc} = 4,189 Å, a_{exp} = 4,148Å [379], V_{calc} = 73,35 Å^3, V_{exp} = 73,28 Å^3 [399]. Таким образом, можно сделать вывод, что *U-J* = 1 эВ является корректным параметром для описания стабильности и структурных параметров ромбической фазы CrN в антиферромагнитном состоянии. Для проведения корректного сравнения выбранное значение параметра *U-J* было использовано и для других соединений из системы Cr-N. Однако, метод GGA+*U* не является универсальным. Например, для Cr_2N (структура которой была неизвестна и определена в данном исследовании) он даёт гораздо худшее согласие с экспериментом по сравнению с обычным GGA, если проводить сравнение рассчитанных и экспериментальных [379] дифрактограмм.

Для мононитридов хрома видно, что при расчёте зависимости энергии от объёма элементарной ячейки $P\bar{6}m2$-CrN имеет энергетический минимум выше на 0,36 эВ/с.е., чем у $Pnma$-CrN, см. Рис. 4-7а. Экспериментальные данные по энергии образования соединений Cr_2N отсутствовали. Для их расчёта были использованы как метод GGA, так и GGA+*U*. В левой части на Рис. 4-7б показано, что энергетический минимум фазы $Pnnm$ лежит ниже, чем для $P6_3/mmc$. Это говорит о большей стабильности фазы $Pnnm$, что согласуется с экспериментом [379], в котором было получено это соединение. Результаты применения метода GGA+*U* с параметром *U-J* = 1 эВ (см. правую часть Рис. 4-7б) указывают на стабильность слоистой $P6_3/mmc$ фазы, по сравнению с $Pnnm$, что не подтверждается экспериментально. В данном случае использование метода GGA+*U* не является необходимым по следующим

причинам: 1) лучшее соответствие экспериментальных и смоделированных дифрактограмм для $Pnnm$ фазы (Рис. 4-4б), полученное с использованием метода GGA; 2) GGA+U искусственно завышает стабильность фазы $P6_3/mmc$ по сравнению с $Pnnm$, в то время как GGA корректно воспроизводит тот факт, что фаза $Pnnm$ является стабильной структурой состава Cr_2N, в соответствие с экспериментом [379]; 3) GGA+U с U-J = 1 эВ сильно влияет на динамическую стабильность обоих соединений (появляются мнимые фононные моды), см. Рис. 4-7г.

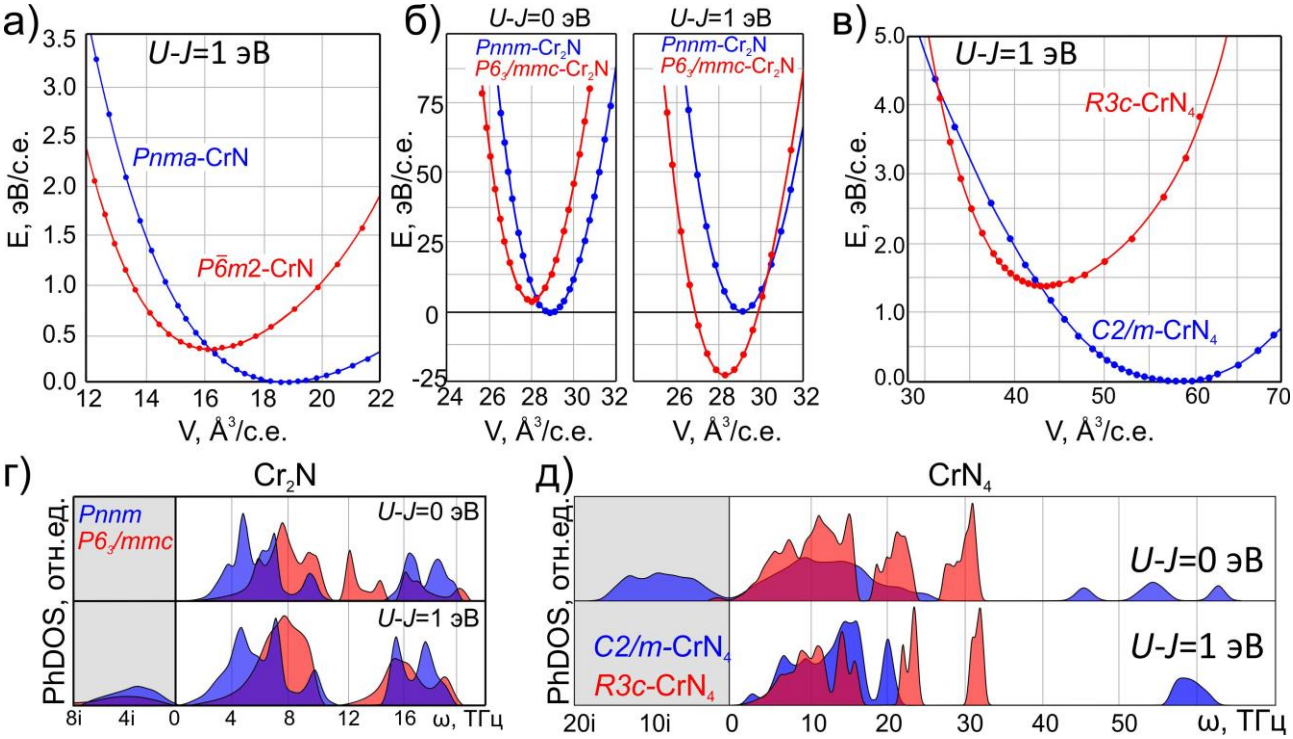


Рис. 4-7. Зависимость энергии от объёма для а) CrN, рассчитанных с U-J = 1 эВ, б) Cr_2N с U-J = 0 эВ и U-J = 1 эВ и для в) CrN_4 с U-J = 1 эВ. Плотность фононных состояний для г) Cr_2N и д) CrN_4, рассчитанная с U-J = 0 эВ и U-J = 1 эВ. Серым цветом обозначена область мнимых фононных мод.

Для исследования структурных и физических свойств CrN_4 ввиду отсутствия каких-либо экспериментальных данных (соединения являются новыми) были использованы оба метода (GGA и GGA+U). Зависимость полной энергии от объема для обеих фаз изображена на Рис. 4-7в. Следует отметить, что рассчитанные фононные спектры методом GGA+U показывают отсутствие мнимых мод у обеих фаз CrN_4 (см. Рис. 4-7д).

Кроме того, было получено, что энергетически выгодным магнитным состоянием $R3c$-CrN_4 является ферромагнитное состояние с полным магнитным моментом 6.4 μ_B на ячейку (10 атомов в ячейке), в то время как $C2/m$-CrN_4 стабильна в антиферромагнитном состоянии с полным магнитным моментом, равным нулю. Обе фазы являются магнитными даже под давлением до 30 ГПа.

4.3. Предсказание новых сверхтвёрдых боридов молибдена

Проведённые исследования в Главе 3 показывают важность дополнительных исследований боридов переходных металлов, вследствие того, что структура и свойства высших боридов переходных металлов остаётся до конца неизученной. В данной части диссертационной работы подробно описаны результаты компьютерного поиска высших боридов молибдена, где были изучены стабильность и их физические свойства. Проведённые исследования позволили уточнить существующую фазовую диаграмму боридов молибдена и переопределить области стабильности предсказанных соединений. Также в настоящей работе детально исследована область высших боридов молибдена, изучена их стабильность путём разработки решёточной модели, описывающей структурные особенности нестехиометричных соединений с составом между MoB_3 и MoB_5.

4.3.1. Стабильность и кристаллическая структура боридов молибдена

Для определения термодинамически стабильных кристаллических структур в системе Mo-B была рассчитана фазовая диаграмма в координатах состав-энергия образования с помощью эволюционного алгоритма USPEX. Все термодинамически стабильные соединения при 0 K находятся на линии декомпозиции на Рис. 4-8 и обозначены синими точками. Вклад энергии нулевых колебаний учитывался только для термодинамически стабильных (синие точки на Рис. 4-8) и метастабильных структур (выколотые точки на Рис. 4-8). Видно, что большое количество метастабильных соединений находится близко к линии декомпозиции, что указывает на возможность их существования в виде стабильных соединений при $T > 0$ K.

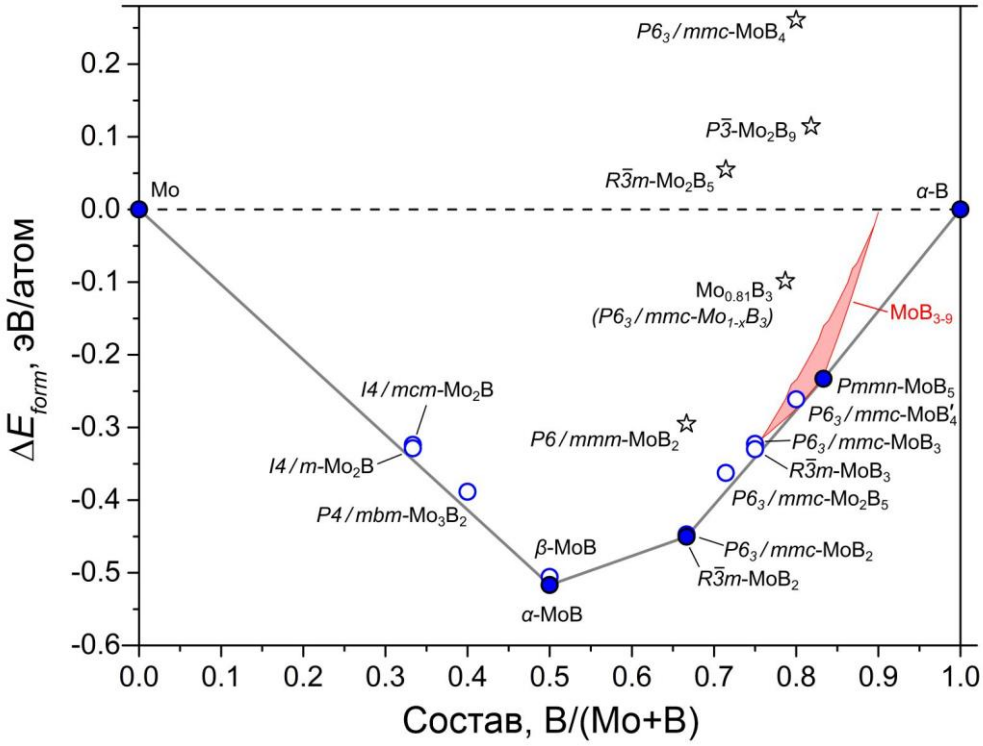


Рис. 4-8. Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энергия образования для системы Mo-B. Выколотыми точками обозначены метастабильные соединения, закрашенными точками – термодинамически стабильные соединения, включающие $I4_1/amd$-MoB, $R\bar{3}m$-MoB_2 и $Pmmn$-MoB_5. Звездами обозначены структуры, предложенные в экспериментальных работах для соединений с составом $P6/mmm$-MoB_2 [400,401], $R\bar{3}m$-Mo_2B_5 [402], $P6_3/mmc$-$Mo_{0.81}B_3$ (тип $Mo_{1-x}B_3$ [403]), $P6_3/mmc$-MoB_4 [404], и $R\bar{3}m$-Mo_2B_9 (тип $W_{2-x}B_9$ [405]). Закрашенная область обозначает энергии образования высших боридов молибдена MoB_x с $3 \leq x \leq 9$, полученных с помощью параметризованной решёточной модели (см. ниже).

Получено, что при 0 K стабильными соединениями являются $I4_1/amd$-MoB (α-MoB), $R\bar{3}m$-MoB_2 и $Pmmn$-MoB_5, а метастабильными являются $I4/mcm$-Mo_2B, $P4/mbm$-Mo_3B_2, $Cmcm$-MoB (β-MoB), $P6_3/mmc$ –MoB_2, $P6/mmm$ –MoB_2, $P6_3/mmc$-Mo_2B_5, $R\bar{3}m$-MoB_3 и $P6_3/mmc$-MoB_4 (обозначены выколотыми точками на Рис. 4-8). Кристаллические структуры предсказанных соединений изображены на Рис. 4-9. Данные о кристаллических структурах всех предсказанных соединений приведены в Табл. 2 (см. Приложение).

Рассмотрим каждое из соединений по отдельности, переходя от низших к высшим боридам молибдена: Mo_2B, Mo_3B_2, MoB, MoB_2, MoB_3, MoB_4, MoB_5. Предсказанная кристаллическая структура Mo_2B, прототипом которой является $CuAl_2$ с пространственной группой симметрии $I4/mcm$, давно известна и экспериментально наблюдалась в работах [75,109–111]. Недавние теоретические исследования [406,407] показали, что $I4/mcm$-Mo_2B является динамически нестабильной, и более стабильной будет $I4/m$-Mo_2B, которая отличается от предыдущей небольшими искажениями в подрешётке бора [406,407]. Энергии образования обоих соединений лежат немного выше линии декомпозиции (см. Рис. 4-8). Это указывает на возможную метастабильность Mo_2B при 0 K, что подтверждается теоретическими расчётами [45,46].

В настоящем исследовании было установлено, что соединение $P4/mbm$-Mo_3B_2 является метастабильным при 0 K, см Рис. 4-8 с энергией образования на 25 мэВ/атом выше линии декомпозиции. Оно впервые было получено экспериментально Штейницем (Steinitz) и др. в 1952 [110]. Более поздние работы ставили под сомнение его существование [111].

Кроме того, были предсказаны две фазы моноборида молибдена, а именно $I4_1/amd$-MoB (α-MoB) и *Cmcm*-MoB (β-MoB), см. Рис. 4-8. Энергия образования β-MoB при 0 K на 11 мэВ/атом выше, чем соответствующее значение для α-MoB. Фаза $I4_1/amd$-MoB претерпевает структурный фазовый переход в *Cmcm*-MoB при температуре ~1900 K, что было неоднократно подтверждено как теоретически, так и экспериментально [110,111,46]. Следует отметить, что в отличие от моноборидов вольфрама, где была предсказана новая термодинамически стабильная фаза $P\bar{4}2_1m$ -WB при T < 300 K [24,33] (см. разделы 3.1 и 3.2), для MoB такая низкотемпературная фаза не обнаружена. Однако энергия образования $P\bar{4}2_1m$-MoB была рассчитана отдельно и оказалась выше энергии образования β-MoB на 36 мэВ/атом, что исключает возможность ее стабилизации при высоких температурах.

Химический состав и кристаллическая структура высших боридов молибдена являлись объектами научных споров на протяжении долгого времени.

В данном исследовании были предсказаны две структуры MoB_2, имеющие пространственные группы симметрии $R\bar{3}m$ и $P6_3/mmc$ (см. Рис. 4-8). Успешный синтез соединения MoB_2 со структурными типом AlB_2 (симметрия $P6/mmm$ [111]) был впервые опубликован Штейницем (Steinitz) и др. [110]. Затем в работе Хигаши (Higashi) и др. [408] появилось сообщение о синтезе структуры с симметрией $R\bar{3}m$ ($hR18$). Проведённые нами расчёты показали, что энергия образования $P6/mmm$-MoB_2 при 0 K выше энергии образования $R\bar{3}m$-MoB_2 на 152 мэВ/атом, что согласуется со сторонними теоретическими исследованиями [45,46], см. Рис. 4-8. Структура $P6_3/mmc$-MoB_2 соответствует структурному типу $hP12$-WB_2, предложенному в работе [46]. На Рис. 4-8 видно, что она находится на 3 мэВ/атом выше самой низкоэнергетической структуры $R\bar{3}m$-MoB_2.

Кристаллическая структура Mo_2B_5 наблюдалась в ряде экспериментальных работ [75,110,111], но впервые была описана Кисслингом (Kiessling) [75] как структура с симметрией $R\bar{3}m$, состоящая из чередующихся плоских и гофрированных (с дополнительными атомами B) гексагональных слоёв бора, разделённых слоями Mo [75,109] (Рис. 4-9). Существование этой фазы было поставлено под сомнение в ряде других экспериментальных работ [408,409]. В них было показано, что она является неверно интерпретированной как $hR18$-Mo_2B_4 с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$. Позже, в работе Жанга (Zhang) и др. [45] была предсказана структура нового низкоэнергетического метастабильного борида $P6_3/mmc$-Mo_2B_5 с другой структурой, отличной от ранее установленной в работах [75,109]. Нами было показано, что $R\bar{3}m$-Mo_2B_5 является нестабильным соединением и имеет положительную энергию образования, равную 55 мэВ/атом, а фаза $P6_3/mmc$-Mo_2B_5 находится выше линии декомпозиции на 25 мэВ/атом (см. Рис. 4-8а), что хорошо согласуется с предыдущими теоретическими предсказаниями [45,46].

В диссертационном исследовании было получено, что $R\bar{3}m$-MoB_3 также является метастабильным соединением, которое находится выше линии декомпозиции на 12 мэВ/атом, что согласуется с предыдущими результатами,

полученными в работе Лианга (Liang) и др. [46]. Нами также была рассчитана энергия образования фазы $P6_3/mmc$-MoB_3, которая структурно отличается положением гексагональных слоёв молибдена, Рис. 4-9. Рассчитанная энергия образования оказалась на 7 мэВ/атом выше соответствующего значения для $R\bar{3}m$-MoB_3. Однако в работе Лианга (Liang) и др. [46] также предполагается, что увеличение температуры приведет к стабилизации $P6_3/mmc$-MoB_3.

Структура MoB_4, имеющая пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$, которая далее обозначена как $P6_3/mmc$- MoB_4' , является метастабильной и находится на 15 мэВ/атом выше линии декомпозиции. Это соединение эквивалентно тому, что было предсказано ранее в работе Жанга (Zhang) и др. [45]. Оно состоит из слоёв молибдена, помещённых между толстыми двухатомными слоями бора (Рис. 4-9). Было проведено большое количество экспериментальных исследований [403,404,410] по синтезу высшего борида молибдена MoB_4. Однако, структуры, предложенные в этих работах [403,404,410] имеют другую дифрактограмму по сравнению с теоретически предсказанной структурой $P6_3/mmc$-MoB_4'.

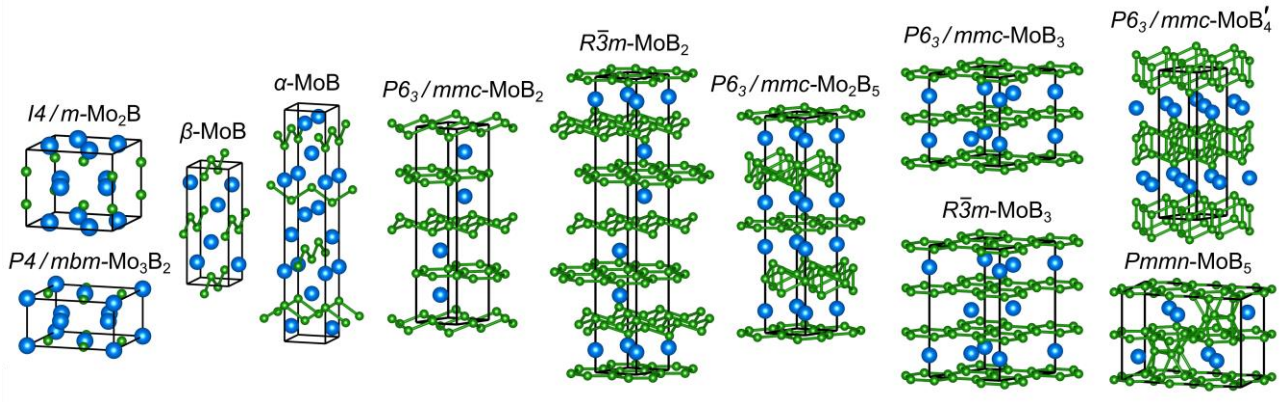


Рис. 4-9. Кристаллические структуры предсказанных соединений Mo-B.

Наиболее важным и интересным результатом, полученным в данной части диссертационного исследования, является то, что был предсказан новый термодинамически стабильный высший борид молибдена – MoB_5, который является структурным аналогом пентаборида вольфрама WB_5 [24] (см. Главу 3). Предсказанный пентаборид молибдена состоит из гексагональных призм MoB_{12},

имеющих общие грани и рёбра, а также из полых кластеров B_{15}, связанных B-B связями в 3D структуру.

4.3.2. Механические свойства

Важнейшими условиями широкого практического применения предсказанного соединения MoB_5 является наличие у него высокой твёрдости и трещиностойкости. Результаты расчёта твёрдости и трещиностойкости приведены в Табл. 4-6. Твёрдость по Виккерсу была рассчитана с использованием эмпирических моделей Чена (H_V^C) [296] и Мажника-Оганова (H_V^{MO}) [411] (см. раздел 2.5). Используемые модель показывают хорошее соответствие с имеющимися экспериментальными данными по твёрдости α-MoB и β-MoB [400]. Следует отметить небольшое завышение твёрдости для соединения $R\bar{3}m$-MoB_2 [412]. Для высшего борида молибдена $Pmmn$-MoB_5 твёрдость по Виккерсу была оценена в диапазоне от 37 до 39 ГПа, что делает его близким к сверхтвёрдым материалам (граница равна 40 ГПа [413–415]). Стоит отметить, что недавно было проведено экспериментальное исследование высшего борида молибдена с составом $Mo_{0.757}B_3$, обладающий твёрдостью в диапазоне ~34-40 ГПа [112].

Табл. 4-6. Механические свойства предсказанных стабильных соединений MoB_x (x = 1…5) при 0 K.

Соед.	B, ГПа	G, ГПа	E, ГПа	ν	H_V^C, ГПа	H_V^{MO}, ГПа	H_V^{exp}, ГПа	K_{IC}, МПа×м^{0,5}	K_{IC}^{MO}, МПа×м^{0,5}
$I4_1/amd$-MoB	308	203	500	0,229	24,5	23,2	23,0 [400]	3,9	4,2
$Cmcm$-MoB	307	193	478	0,241	22,1	21,9	24,5 [400]	3,2	4,1
$R\bar{3}m$-MoB_2	299	230	548	0,193	32,4	30,3	24,2 [412]	4,7	4,2
$R\bar{3}m$-MoB_3	267	222	522	0,175	34,9	33,2	-	4,9	3,9

Соед.	B, ГПа	G, ГПа	E, ГПа	ν	H_V^C, ГПа	H_V^{MO}, ГПа	H_V^{exp}, ГПа	K_{IC}, МПа×м^{0,5}	K_{IC}^{MO}, МПа×м^{0,5}
$P6_3/mmc$-MoB_3	269	225	527	0,173	35,5	33,8	-	4,7	3,9
$Pmmn$-MoB_5	264	232	538	0.16	38.6	37.3	-	5.6	3.8

На основе полученных данных была построена диаграмма Эшби в координатах твёрдость по Виккерсу – трещиностойкость (см. Рис. 4-10), которая позволяет определить материалы с оптимальным сочетанием необходимых свойств посредством принципа оптимизации Парето. Предсказанные соединения боридов молибдена обозначены красными точками, чёрные точки соответствуют известным материалам (алмаз, α-B, c-BN, WC, TiN, CrB_4 и др.), синие точки – соединениям W-B из работы [24] (см. Главу 3). Видно, что наилучшее сочетание твёрдости и трещиностойкости, за исключением материалов, синтезируемых при высоких давлениях (алмаз и c-BN), проявляют CrB_4, TiB_2, WB_5 и WC (третий фронт Парето). Четвёртым фронтом Парето являются MoB_3 и MoB_5, предсказанные в данной части диссертационного исследования. Видно, что MoB_5 превосходит широко используемый TiN как по твёрдости, так и по трещиностойкости. Также MoB_5 превосходит по механическим свойствам такие материалы как α-B и B_4C (Рис. 4-10). Среди предсказанных боридов молибдена MoB_5 имеет самую высокую твёрдость по Виккерсу равную ~39 ГПа и обладает сравнимой с TiN трещиностойкостью, что также делает этот материал перспективным для широкого практического применения.

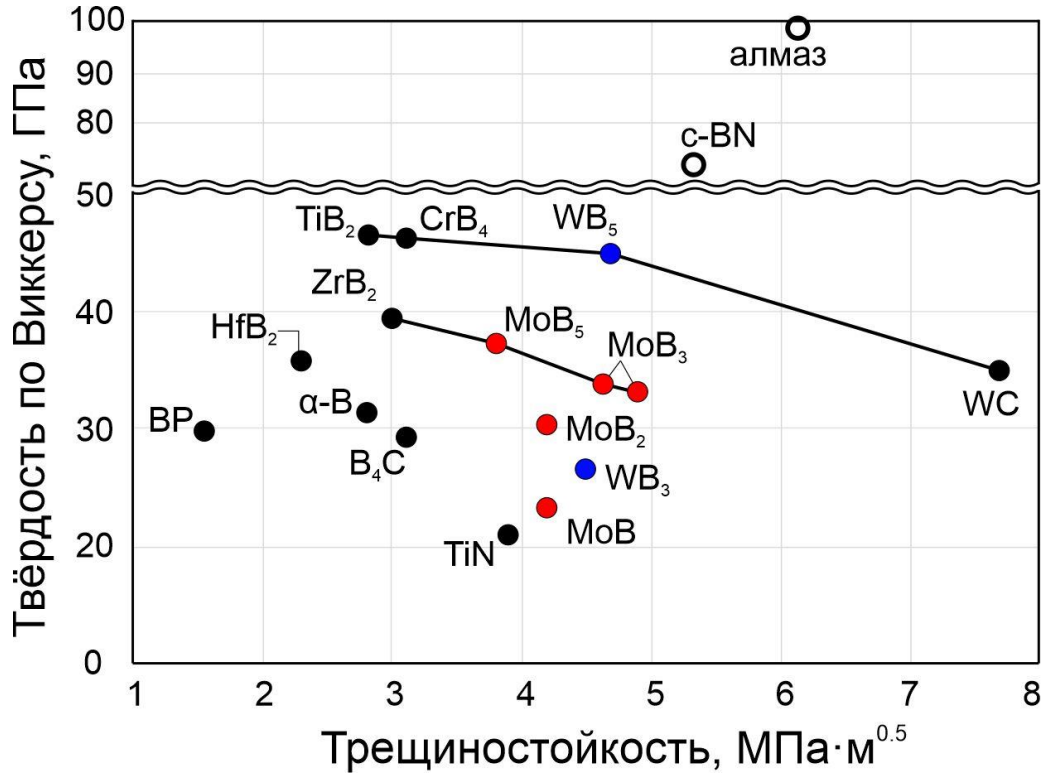


Рис. 4-10. Карта распределения соединений с высокой твёрдостью и трещиностойкостью. Предсказанные бориды молибдена показаны красным цветом, известные сверхтвёрдые материалы – чёрным цветом, ранее предсказанные бориды вольфрама [24] (Глава 3) – синим цветом. Черные линии соответствуют третьему и четвёртому фронтам Парето, т.к. алмаз и c-BN являются первым и вторым фронтом Парето соответственно. Твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость были рассчитаны с использованием эмпирической модели Мажника-Оганова [411].

4.3.3. Особенности кристаллической структуры и термодинамической стабильности высших боридов молибдена

Проведённый в нашем исследовании эволюционный поиск с переменным составом воспроизвел все экспериментально известные фазы боридов молибдена и предсказал структуру нового высшего борида MoB_5, который ранее не был известен ни теоретически, ни экспериментально. Ранее было опубликовано несколько экспериментальных исследований, где было получено соединение с составом, близким к MoB_4, однако его кристаллическая структура не была однозначно идентифицирована [403,404,410]. Кроме того, ни одна из

предсказанных структур данного состава в настоящей работе не соответствует экспериментальным дифрактограммам.

Кристаллические структуры соединений в области высших боридов молибдена на фазовой диаграмме достаточно сложны для эксперментального исследования вследствие трудностей, описанных в разделе 1.1.2. Предыдущие попытки предсказать кристаллическую структуру высших боридов молибдена были основаны лишь на химической интуиции и ограниченных экспериментальных данных. Эти структуры обычно состоят из чередования шестиугольных графеноподобных слоёв бора и слоёв молибдена. При этом часть атомов молибдена имеет частичную заселённость из-за присутствия в слое борных фрагментов различной формы. Тем не менее, теоретические расчёты полной энергии каждой из предлагаемых ранее структур показали, что все они имеют высокую энергию и, с этой точки зрения, являются нестабильными. В работе Галассо (Galasso) и Пинто (Pinto) [404] была предложена структура соединения $P6_3/mmc$-MoB_4, в которой присутствуют борные димеры, находящиеся между слоями графеноподобного бора, ориентированные вдоль оси *c*. После релаксации данной структуры нами было получено, что она обладает положительной энергией образования, равной 261 мэВ/атом, что также согласуется с ранними теоретическими предсказаниями [416,417]. Другая структура, предложенная Лундстромом (Lundström) и Розенбергом (Rosenberg) [403] имеет состав $Mo_{1-x}B_3$ с $x \sim 0{,}20$ и пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$. Она имеет структуру, схожую с $P6_3/mmc$-MoB_3, полученную в ходе эволюционного поиска, но в структуре $Mo_{1-x}B_3$ часть атомов Mo отсутствует, что приводит к дробному составу. Для моделирования этой структуры в настоящем исследовании была построена суперъячейка 2×2×1 со структурой, соответствующей $P6_3/mmc$-MoB_3, где три атома Mo в позиции Уайкоффа 2*b* были удалены, что привело к составу $Mo_{0.8125}B_3$. Энергия образования полученной структуры оказалась -98 мэВ/атом. Несмотря на отрицательную энергию образования данная структура является метастабильной и находится выше линии декомпозиции (см. Рис. 4-8). Следует отметить, что в

недавнем экспериментальном исследовании [112] рассматривалась похожая структура с составом $Mo_{0,757}B_3$. Нами также была изучена структура, основанная на экспериментальных данных Новотного (Nowotny) и др. [405] для высших боридов вольфрама. Эта структура, с составом $Mo_{2-x}B_9$, имеет октаэдры бора и не имеет одного из двух шестиугольных графеноподобных слоёв бора в элементарной ячейке. После релаксации структуры Mo_2B_9, атомы элементарной ячейки претерпели значительные перестроения. При этом энергия образования отреласкированной структуры по прежнему осталась положительной (114 мэВ/атом), см. Рис. 4-8.

Эти примеры показывают, что структуры, определенные на основе экспериментальных данных, являются нестабильными ввиду высокой энергии образования. Несмотря на то, что положения атомов металла в соединении могут быть достаточно точно определены посредством рентгеноструктурного анализа, конструирование энергетически выгодного окружения из лёгкого бора по прежнему остаётся сложной задачей. Методы предсказания кристаллической структуры, которые не зависят от экспериментальных исследований, ранее использовались для решения данной проблемы по поиску структуры высших боридных фаз.

Ранее [417] использование методов глобальной оптимизации позволило найти структуру $P6_3/mmc$- MoB'_4 . Эта структура имеет низкую энергию образования и находится на 15 мэВ/атом выше линии декомпозиции. Однако, дифрактограмма отличается от экспериментально синтезированного высшего борида молибдена [403,404,410]. В 2015 году Лех (Lech) и др. [83] использовали методы дифракции медленных нейтронов для исследования высших боридов вольфрама. В результате состав полученного соединения был определен как $WB_{4.2}$, а структура имела пространственную группу симметрии $P6_3/mmc$ (раздел 3.3.2). Подобные структурные мотивы могут наблюдаться и для системы Mo-B, ввиду её схожести с системой W-B. Однако, проведённые нами исследования методами глобальной оптимизации не могут предсказывать кристаллические

структуры с частичной заселённостью положений в ячейке (из-за ограничений на размер рассматриваемых элементарных ячеек).

В то же время, анализируя структуры предсказанных нами метастабильных фаз, можно построить энергетически выгодные соединения Mo-B, имеющие промежуточный состав между MoB_3 и MoB_5. Для этого следует обратить внимание на кристаллические структуры соединений $P6_3/mmc$-MoB_3 и $Pmmn$-MoB_5 (см. Рис. 4-11а), которые имеют ярко выраженные признаки сходства, а именно, чередование графеноподобных слоёв бора с слоями молибдена. Структура MoB_5 может быть получена из MoB_3 путём замещения части атомов Mo в позиции Уайкоффа 2*b* тремя атомами бора, образующими треугольник (структурная единица B_3) как показано на Рис. 4-11а. Такая структура полностью согласуется с предложенной моделью Леха (Lech) и др. [83].

В отличие от модели Леха (Lech) в настоящем исследовании была рассмотрена возможность образования структур MoB_x с различной концентрацией, конфигурацией и ориентацией борных треугольников, путём замещения различного количества атомом болибдена на структурные элементы B_3. Для этого необходимо определить наиболее энергетически выгодное положение и ориентацию борных треугольников. В структуре $P6_3/mmc$-MoB_3 элементы B_3 могут занимать три возможных позиций Уайкоффа: 2*b*, 2*c* и 2*d* (Рис. 4-11б,в).

В данной работе были построены суперъячейки 2×2×2 структуры $P6_3/mmc$-MoB_3, где либо только один атом молибдена был заменён на структурный элемент B_3, либо один B_3 элемент был добавлен в свободное место с позицией Уайкоффа 2*d* (см. Рис. 4-11б,в). Два слоя атомов молибдена в элементарной ячейке $P6_3/mmc$-MoB_3 повёрнуты друг относительно друга на 60º, поэтому мы рассматривали структурные элементы B_3 только в одном из этих слоёв, принимая во внимание, что изменение слоя потребует соответствующего поворота треугольника бора. Кроме этого, также были рассмотрены суперъячейки с одной вакансией атома молибдена в позиции 2*b*, чтобы провести

сравнение энергетики образования двух видов дефектов (вакансия молибдена, дополнительный элемент B_3). Это было сделано из-за того, что в ряде экспериментальных работ предполагалось, что синтезированные высшие бориды молибдена имеют частичную заселённость позиций атомов молибдена за счёт вакансий [112,403].

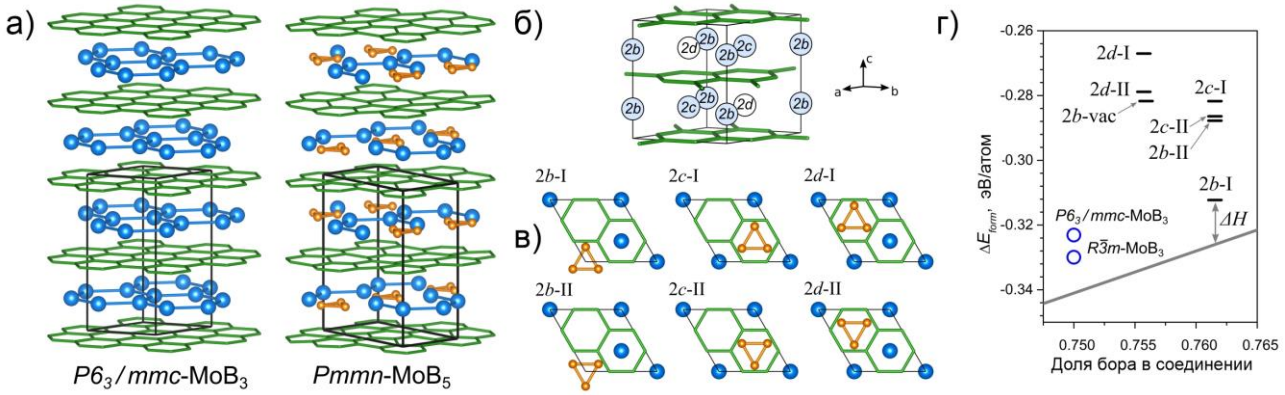


Рис. 4-11. а) Кристаллические структуры $P6_3/mmc$-MoB_3 и $Pmmn$-MoB_5. Для большего понимания особенностей кристаллической структуры расстояние между каждым слоем показано увеличенным. Атомы молибдена изображены голубым цветом, графеноподобные слои бора изображены зеленым цветом, борные треугольники – оранжевым цветом; б) элементарная ячейка $P6_3/mmc$-MoB_3 с указанием различных позиций Уайкоффа, где могут находиться структурные элементы B_3; в) вид сверху одного слоя структуры MoB_3 с B_3, находящихся в различных позициях и имеющие различные ориентации; г) рассчитанные энергии образования для 2×2×2 суперъячеек структуры MoB_3, содержащей различные конфигурации борных треугольников и вакансий атомов молибдена в позиции Уайкоффа 2*b* (2*b*-vac). Линия декомпозиции системы Mo-B, соединяющая MoB_2 и MoB_5 изображена серой линией.

После проведения релаксации построенных суперъячеек была рссчитана их энергия с использованием метода DFT. Расстояние до линии декомпозиции (ΔH) было использовано для определения относительной стабильности каждой из рассмотренных конфигураций. Полученные значения энергий образования в зависимости от состава рассмотренных суперъячеек изображены на Рис. 4-11г, численные значения энергий приведены в Табл. 4-7.

Табл. 4-7. Энергии образования (E_{form}) и высота над линией декомпозиции (ΔH), рассчитанные для суперъячейки 2×2×2 $P6_3/mmc$-MoB_3 с различной конфигурацией структурных элементов B_3 и вакансий Mo.

Конфигурация	E_{form} (мэВ/атом)	ΔH (мэВ/атом)
$P6_3/mmc$-MoB_3	-323	18
2*b*-I	-312	14
2*b*-II	-288	38
2*c*-I	-282	44
2*c*-II	-286	40
2*d*-I	-267	67
2*d*-II	-279	55
2*b*-vac	-274	44
Pmmn-MoB_5	-233	0

Было получено, что все рассмотренные конфигурации B_3 и вакансии атома молибдена имеют более высокую энергию образования по сравнению со структурой $P6_3/mmc$-MoB_3. Нестабильность структуры, появляющаяся за счёт введения вакансии Mo согласуется с высокой энергией образования соединения с составом $Mo_{0,8125}B_3$, рассматриваемого выше. Наиболее энергетически выгодной конфигурацией является 2*b*-I (см. Рис. 4-11б,в), где структурный элемент B_3 замещает атом молибдена в позиции Уайкоффа 2*b*, максимизируя, таким образом, расстояние до ближайшего атома Mo в плоскости. Такая конфигурация B_3 приводит к уменьшению расстояния до линии декомпозиции по сравеннию с $P6_3/mmc$-MoB_3 с 18 до 14 мэВ/атом. Таким образом, существует вероятность стабилизации структуры путём замещения большего количества атомов Mo в позициях Уайкоффа 2*b* на B_3, что также приведет к увеличению содержания бора в соединении. Увеличение концентрации бора в соединении привело бы к тому, что энергии образования конечных структур приблизилась бы к линии декомпозиции. Однако с увеличением количества структурных элементов B_3 расстояние между ними будет уменьшаться, и их взаимное расположение будет играть свою роль, которую необходимо также учитывать.

4.3.4. Решёточная модель для построения структуры высшего борида молибдена

Исследование возможного взаимного расположения структурных элементов B_3 требует рассмотрения большого количества конфигураций и больших суперъячеек, что значительно усложняет проведение расчётов методами DFT. Для аппрокимации результатов DFT нами была разработана решёточная модель, которая показала очень высокую точность для высших боридов молибдена. В этой модели позиции Уайкоффа 2*b* структуры *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3 рассматриваются в виде узлов решётки, которые могут быть заняты либо атомами молибдена, либо треугольниками бора в конфигурации 2*b*-I. Полная энергия суперъячейки, состоящей из *N* элементарных ячеек структуры *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3 с *n* структурных элементов B_3 (0 <= *n* <= 2*N*, существует 2N возможных положений B_3 ввиду того, что одна ячейка *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3 содержит два слоя молибдена) может быть оценена по следующей формуле

$$E_{N,n} = NE_{\mathrm{MoB_3}} + n\Delta E_{\mathrm{B_3}} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} K_{ij}\, s_i s_j. \qquad (4\text{-}1)$$

В данной формуле $E_{\mathrm{MoB_3}}$ – это энергия одной элементарной ячейки *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3. $\Delta E_{\mathrm{B_3}}$ – это изменение в энергии, вызванное заменой атома Mo на B_3 в его низкоэнергетической конфигурации 2*b*-I. Изменение в энергии ($\Delta E_{\mathrm{B_3}}$) рассчитывалось как разница полных энергий суперъячейки 2×2×2 структуры *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3 с элементом B_3 в конфигурации 2*b*-I и бездефектной суперъячейки 2×2×2 *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3. Первые два слагаемых в формуле (4-1) являются абсолютными значениями энергии, которые могут изменяться в зависимости от выбранных параметров расчета методом DFT. Третье слагаемое описывает взаимодействие между отдельными элементами B_3, расположенными в *i*-ой и *j*-ой позициях 2*b*, где K_{ij} является параметром, чьё значение зависит от расстояния между элементами B_3 в рассматриваемой суперъячейке. В нашем случае учитывалось взаимодействие с ближайшими соседями четвёртого порядка. Графическое изображение карты ближайших соседей, учитываемых

при учёте взаимодействия между элементами B_3 приведено на Рис. 4-12. Каждая позиция 2*b* имеет два ближайших соседа, находящихся выше и ниже данного слоя по оси *c* (Рис. 4-12а). Шесть соседей второго порядка находятся в одной и той же плоскости (Рис. 4-12б). Двенадцать соседей третьего порядка находятся в верхем и нижнем слоях по отношению к рассматривамой позиции 2*b* (Рис. 4-12в). Два соседа четвёртого порядка находятся на удвоенном расстоянии вдоль оси *c* по сравнению с соседями первого порядка (Рис. 4-12г). Множитель s_i равен 1 или 0, если *i*-ая позиция занята структурным элементом B_3 или атомом Mo соответственно.

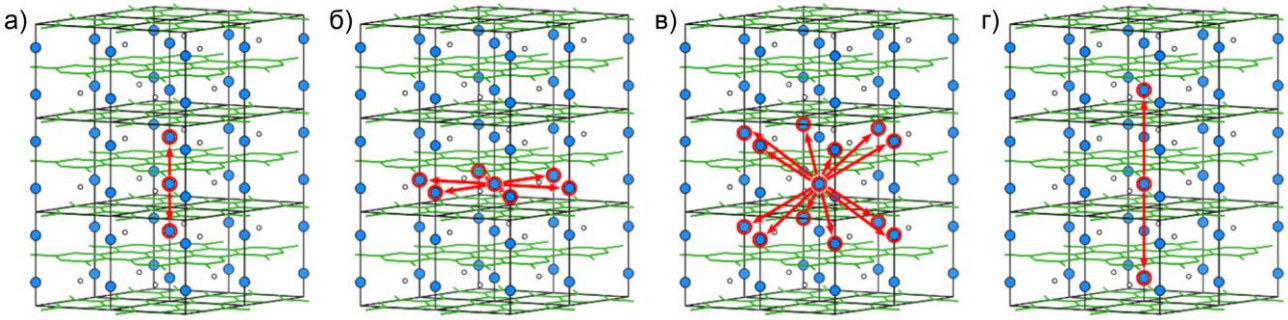


Рис. 4-12. Графическое изображение ближайших соседей а) первого, б) второго, в) третьего и г) четвёртого порядков, учитываемых при учёте взаимодействия между структурными элементами B_3.

Предлагаемую решёточнуюая модель полностью описывают шесть параметров, два из которых являются абсолютными значениями энергий, получаемых из расчёта супръячеек 2×2×2. Оставшиеся четыре параметра, отвечающие за взаимодействие структурных элементов B_3, были получены аппроксимацией данных из расчётов DFT различных суперъячеек с различным количеством и расположением структурных элементов B_3. Для этих расчётов были построены 18 суперъячеек 2×2×2 и 14 суперъячеек 2×2×3 с произвольно расположенными элементами B_3. При этом состав полученных структур менялся в пределах от $MoB_{3,4}$ до $MoB_{5,23}$. Полные энергии всех структур были рассчитаны с использованием DFT, и затем производилась минимизация среднего квадратичного отклонения между энергиями DFT и энергиями решёточной модели из формулы (4-1) с использованием математической модели случайных

блужданий (random walk) [418]. Полученные в результате минимизации параметры решёточной модели приведены в Табл. 4-8. Все параметры, отвечающие за взаимодействие между элементами B_3 имеют положительный знак, что говорит об отталкивающей природе этого взаимодействия. Для суперъячеек, построенных для определения параметров решёточной модели, максимальная разница между энергиями (DFT и решёточной модели) составляла ~1 мэВ/атом. По способу построения наша решёточная модель достигает наибольшей точности для систем с не очень большим содержанием бора, наибольшая погрешность в полной энергии составила 12 мэВ/атом для структуры MoB_9.

Табл. 4-8. Параметры решёточной модели для расчёта полной энергии высших боридов молибдена по формуле (4-1).

Порядок соседей	Количество соседей	Расстояние	K (eV)
1	2	$c/2$	1,289
2	6	a	0,095
3	12	$\sqrt{a^2 + c^2/4}$	0,019
4	2	c	0,103

4.3.5. Стабильность структур с промежуточным составом

Имея точно параметризованную решёточную модель, был проведён поиск наиболее стабильного состава, соответствующего оптимальному расположению структурных элементов B_3. Для этого был проведён поиск прямым перебором и расчётом энергии суперъячеек 2×2×3 структуры $P6_3/mmc$-MoB_3 с различным количеством и окружением структурных элементов B_3. Рассчитанные энергии образования для построенных нестехиометричных структур изображены на Рис. 4-13а. Увеличение содержания бора в соединении приводит к уменьшению энергии образования. Структура с составом $MoB_{4,02}$ (суперъячейка 2×2×3) на 2 мэВ/атом выше линии декомпозиции, см. Рис. 4-13а. Структуры с большим количеством бора также имеют низкую энергию образования (близкую к линии декомпозиции) в диапазоне составов от MoB_4 до MoB_5. При этом самой стабильной структурой является MoB_5. Дальнейшее

увеличение содержания бора приводит к дестабилизации соединений (энергия образования увеличивается). Таким образом, диапазон составов для MoB_x между $4 \lesssim x \leq 5$ является наиболее стабильным в рассматриваемом типе структуры. Наибольшим возможным количеством бора, при этом обладает структура MoB_5. Для проверки точности полученных результатов энергия образования некоторых структур была пересчитана в рамках метода DFT. Полученные данные обозначены квадратными точками на Рис. 4-13а, и показывают хорошее согласие с данными решёточной модели (непосредственное сравнение двух наборов данных приведено на Рис. 4-13б). На Рис. 4-13в приведены значения равновесных постоянных решётки (приходящихся на примитивную ячейку) в зависимости от концентрации бора в низкоэнергетических соединениях MoB_x. Полученная зависимость может быть использована для экспериментального определения химического состава синтезированных соединений путём калибровки зависимости параметров решётки от состава. График показывает различное поведение при различных концентрациях бора. В диапазоне составов от MoB_3 до $MoB_{4,2}$ добавление еще одного дополнительного структурного элемента B_3 приводит к небольшому увеличению обоих параметров решётки *a* и *c*. Для структур с составом между $MoB_{4,2}$ и MoB_5, который соответствует интервалу наиболее стабильных соединений, параметр решётки *c* увеличивается с 6,31 до 6,37 Å с одновременным уменьшением параметра *a* с 5,21 до 5,20 Å. Дальнейшее увеличение содержания бора приводит к противоположной тенденции, согласно которой параметр решётки *c* быстро уменьшается с одновременным увеличением параметра *a*.

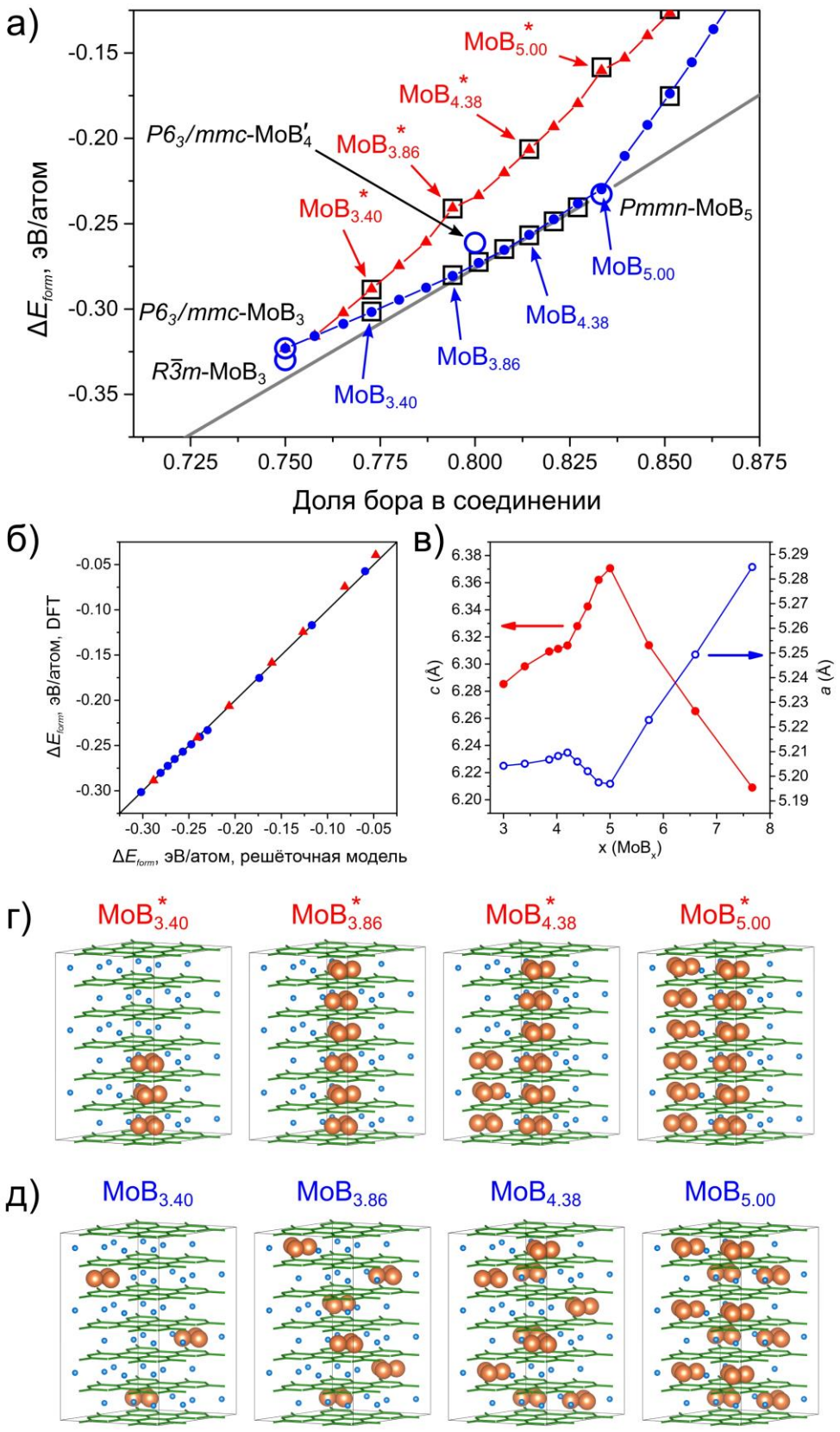


Рис. 4-13. а) Энергии образования высших боридов молибдена $MoB_{3\text{-}9}$ в зависимости от состава. Линия декомпозиции обозначена серым цветом. Структуры, полученные в процессе эволюционного поиска обозначены

выколотыми точками. Структуры, полученные с помощью разработанной решёточной модели, имеющие наименьшую и наибольшую энергии образования обозначены синими кругами и красными треугольниками соответственно. Выколотые квадратные точки обозначают энергии, рассчитанные с помощью DFT; б) сравнение энергий образования для стабильных и метастабильных соединений MoB_x, полученных с помощью решёточной модели и DFT; в) зависимость равновесных параметров решётки, приходящихся на примитивную ячейку от состава для низкоэнергетических соединений MoB_x; г) кристаллические структуры предсказанных высших боридов с г) наибольшей и д) наименьшей энергией образования, имеющих энергетически невыгодное и выгодное расположение структурных элементов B_3. Бор изображён зеленым цветом, молибден – синим. Атомы бора, образующие треугольники, выделены оранжевым цветом.

В процессе проводимого поиска стабильных структур были также получены данные о структурах, имеющих наибольшую энергию. Это позволяет определить причины увеличения энергии соединения при изменении окружения структурных элементов B_3. Кристаллические структуры наименее и наиболее стабильных соединений изображены на Рис. 4-13г,д, которые наглядно демонстрируют их отличительные особенности. В низкоэнергетических структурах (Рис. 4-13д) структурные элементы B_3 распределены равномерно по объёму рассматриваемой ячейки, в то время как для высокоэнергетических структур (Рис. 4-13г) элементы B_3 располагаются вертикально друг под другом вдоль оси *c*. Высокая энергия этих структур обусловлена отталкиванием между элементами B_3, что также объясняет скачок в энергии для структур с содержанием бора больше 5/6. Таким образом, MoB_5 является структурой с наибольшим содержанием бора, в которой структурные элементы B_3 располагаются равномерно по всему объёму ячейки, не находясь при этом в смежных позициях. Эта структура является наивысшим теоретически достижимым боридом в рамках предложенной модели.

Низкоэнергетические структуры, изображенные на Рис. 4-13д, не являются уникальными. Множество различных конфигураций структурного элемента B_3 соответствуют основному состоянию, что также свидетельствует о его разупорядоченной природе. Тем не менее при составе MoB_5 сильное отталкивание между B_3 уменьшает количество возможных низкоэнергетических конфигураций, что приводит к большей упорядоченности структур с составом, близким к MoB_5.

4.3.6. Сравнение смоделированных дифрактограмм с экспериментом

Проведённые расчёты показали, что структуры MoB_x, построенные посредством частичного замещения атомов молибдена в позиции 2*b* (структура *P*6$_3$/*mmc*-MoB_3) на треугольные структурные элементы B_3, являются энергетически более предпочтительными, чем ранее предлагаемые модели соединений с составом MoB_4, включая *P*6$_3$/*mmc*-MoB_4' (см. Рис. 4-13а) и *P*6$_3$/*mmc*-$Mo_{1-x}B_3$ (см. Рис. 4-8 и Рис. 4-11г и работу [403]). Для полученных боридов молибдена было проведено сравнение дифрактограмм, приведённое на Рис. 4-14. Дифрактограмма для теоретически предложенной структуры *P*6$_3$/*mmc*- MoB_4' изображёна на Рис. 4-14а. Видно, что она значительно отличается от экспериментальных дифрактограмм [403], полученных для структурной модели *P*6$_3$/*mmc*-$Mo_{1-x}B_3$ (x = 0,2), Рис. 4-14б. Для моделирования дифрактограмм соединений MoB_x, имеющих предложенный структурный тип, были построены суперъячейки 12×12×10 с использованием разработанной решёточной модели (4-1). Затем положения структурных элементов B_3 было оптимизировано с использованием процедуры отжига при 2000 K с помощью алгоритма Метрополиса Монте-Карло (Metropolis Monte-Carlo algorithm) для моделирования высокотемпературных условий синтеза. Полученная дифрактограмма для состава MoB_4 соответствует экспериментальной модели и представлен на Рис. 4-14в. Основное отличие между ними заключается в

интенсивности пиков, находящихся на 19,7°. Интенсивность этого пика определяется заселённостью позиции 2*b* атомами молибдена.

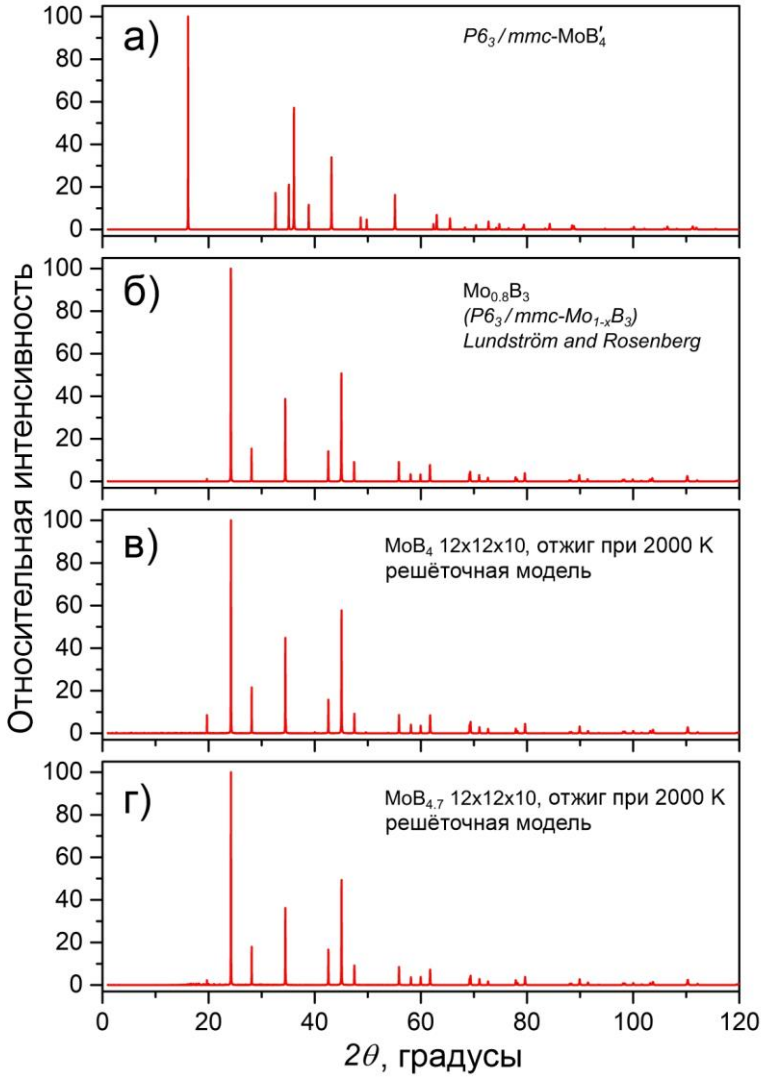


Рис. 4-14. Смоделированные дифрактограммы а) теоретические предложенной структуры $P6_3/mmc$- MoB_4' , б) теоретической модели на основе экспериментальных данных $P6_3/mmc$-$Mo_{1-x}B_3$ [403] с x = 0,2, в) MoB_4 и г) $MoB_{4,7}$, построенной в суперъячейке 12×12×10 из структуры $P6_3/mmc$-MoB_3 путём замещения части атомов Mo на борные треугольники в позиции 2*b*.

Замена большого количества атомов молибдена на структурные элементы B_3, приводящая к составу $MoB_{4,7}$ (Рис. 4-14г), позволяет уменьшить относительную интенсивность этого пика. Таким образом, смоделированная дифрактограмма становится похожей на экспериментальную, для структуры $Mo_{0,8}B_3$. Дальнейшее увеличение содержания бора приводит к появлению

дополнительного пика на 18° в моделированной дифрактограмме, вследствие упорядочения элементов B_3 в структуре. Такое упорядочения является результатом сильного отталкивания между элементами B_3, находящимися в позициях соседних примитивных ячеек, что уменьшает количество возможных конфигураций.

4.4. Комплексное исследование структуры и механических свойств новых боридов гафния

В данном разделе приведены результаты комплексного исследования системы Hf-B, опубликованные в нашей работе [29]. В результате эволюционного поиска было найдено 30 стабильных и метастабильных боридов гафния различного состава (в т.ч. Hf_2B, Hf_3B_2, Hf_7B_6, HfB, Hf_3B_4, Hf_2B_3, HfB_2, HfB_3, HfB_4, HfB_5, HfB_6, HfB_{12}), в которых наблюдается большое разнообразие структурных мотивов бора (зигзагообразная цепь, лента, графеноподобные листы с различным количеством слоёв и трёхмерный каркас). В работе также рассчитаны упругие постоянные и твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость всех соединений системы Hf-B. Полученные данные позволили определить корреляцию между содержанием бора, структурой подрешётки бора и механическими характеристиками боридов гафния. Показано, что не только концентрация бора, но пространственное расположение бора в ячейке может оказывать большое влияние на механические свойства боридов гафния.

4.4.1. Стабильность боридов гафния при 0 K

На Рис. 4-15 изображена фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования, рассчитанная с помощью эволюционного алгоритма USPEX для системы Hf-B при T = 0 K. Обнаружено, что единственной стабильной структурой при указанных условиях является хорошо известное соединение *P*6/*mmm*-HfB_2. Два других известных борида гафния, *Pnma*-HfB и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12}, являются метастабильными при T = 0 K, что согласуется с экспериментальными данными [116,120].

Помимо трёх экспериментально известных боридов гафния, было предсказано множество метастабильных соединений с энтальпиями образования близкими к линии декомпозиции (см. Рис. 4-15). Среди метастабильных оказались соединения с составами Hf_2B, Hf_3B_2, Hf_7B_6, HfB, Hf_3B_4, Hf_2B_3, HfB_3, HfB_4, HfB_5, HfB_6 и HfB_{12}, как можно видеть из Рис. 4-15. Такие параметра предсказанного низкоэнергетического соединения HfB_3 (*C*2/*m*) как состав,

кристаллическая структура и энтальпия образования согласуются с предыдущими теоретическими исследованиями [124]. В предыдущих исследованиях было показано, что Hf_2B, Hf_3B_4 и HfB_4 являются стабильными, если обладают пространственными группами симметрии *I*4/*mcm* [114], *Immm* [123] и *Cmcm* [125] соответственно.

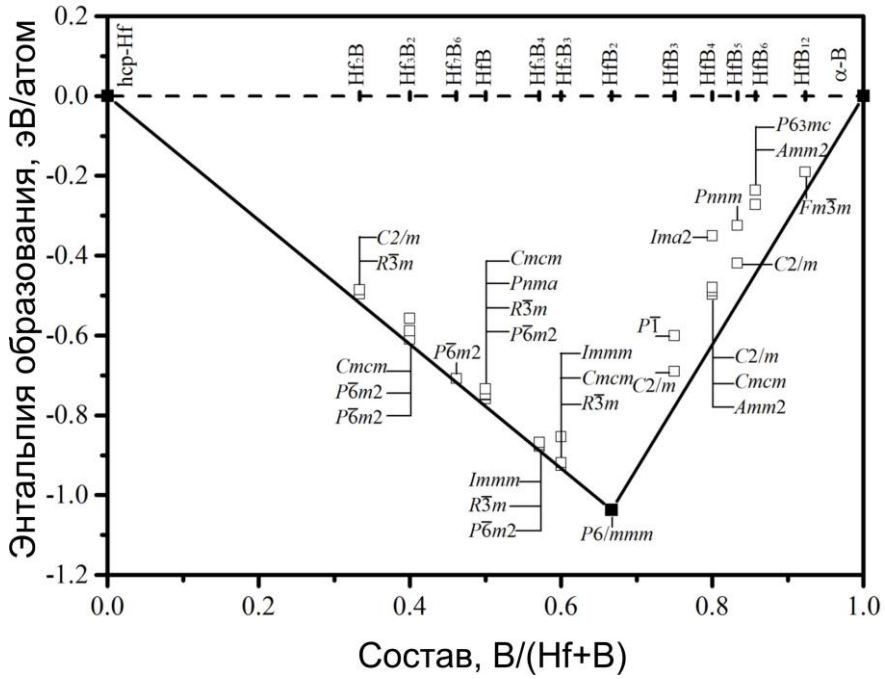


Рис. 4-15. Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы Hf-B при 0 K. Метастабильные соединения обозначены выколотыми точками, стабильные – закрашенными.

Исследования в данной части диссертационной работы, проведённые с использованием методов глобальной оптимизации, позволили определить более стабильные кристаллические структуры этих соединений, которые имели другие пространственные группы симметрии. Так более стабильной полиморфной модификацией Hf_2B является соединение $R\bar{3}m$-Hf_2B, для Hf_3B_4 более стабильной модификацией является $P\bar{6}m2$-Hf_3B_4, а для HfB_4 – *Amm*2-HfB_4 [29]. Кроме того, были предсказаны пять новых метастабильных соединений со сравнительно низкой энтальпией образования: $P\bar{6}m2$-Hf_3B_2, $P\bar{6}m2$-Hf_7B_6, $R\bar{3}m$-Hf_2B_3, *C*2/*m*-HfB_5 и *Amm*2-HfB_6. Для большинства предсказанных метастабильных соединений были найдены несколько полиморфных модификаций, см. Рис. 4-15.

Данные о кристаллических структурах предсказанных соединений приведены в Табл. 3 (см. Приложение).

Все термодинамически стабильные и метастабильные бориды гафния являются динамически стабильными, что подтверждено расчётами фононных дисперсионных кривых, в которых отсутствуют мнимые моды, Рис. 1 (см. Приложение). Также были рассчитаны упругие постоянные для всех предсказанных боридов гафния, чтобы проверить их механическую стабильность (см. Табл. 4 в Приложении). Установлено, что все бориды гафния механически устойчивы поскольку их упругие постоянные соответствуют критериям Борна-Хуанга (Born-Huang criteria) [419].

4.4.2. Высокотемпературная стабильность боридов гафния

Изменение внешних условий, таких как температура и давление, могут стабилизировать ранее метастабильные соединения, что позволит синтезировать их при конечной температуре и давлении. Для боридов гафния было проведено детальное исследование термодинамической стабильности всех предсказанных соединений при конечных температурах. Метод расчёта свободной энергии Гиббса в квазигармоническом приближении описан в Главе 2, раздел 2.8.

Были рассчитаны свободные энергии Гиббса при нулевом давлении в диапазоне температур от 0 до 2000 K. Для этого температурного диапазона были построены фазовые диаграммы стабильности предсказанных фаз в координатах свободная энергия образования – состав, изображённые на Рис. 4-16а. Затем полученные данные были использованы для построения фазовой диаграммы в координатах состав-температура (см. Рис. 4-16б). Видно, что *Pnma*-HfB и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12}, метастабильные при нулевой температуре, становятся термодинамически стабильными при высоких температурах (1850 и 1840 K соответственно), что согласуется с экспериментальными данными [113]. Другие метастабильные бориды гафния остаются метастабильными как при низких, так и при высоких температурах (см. Рис. 4-16б).

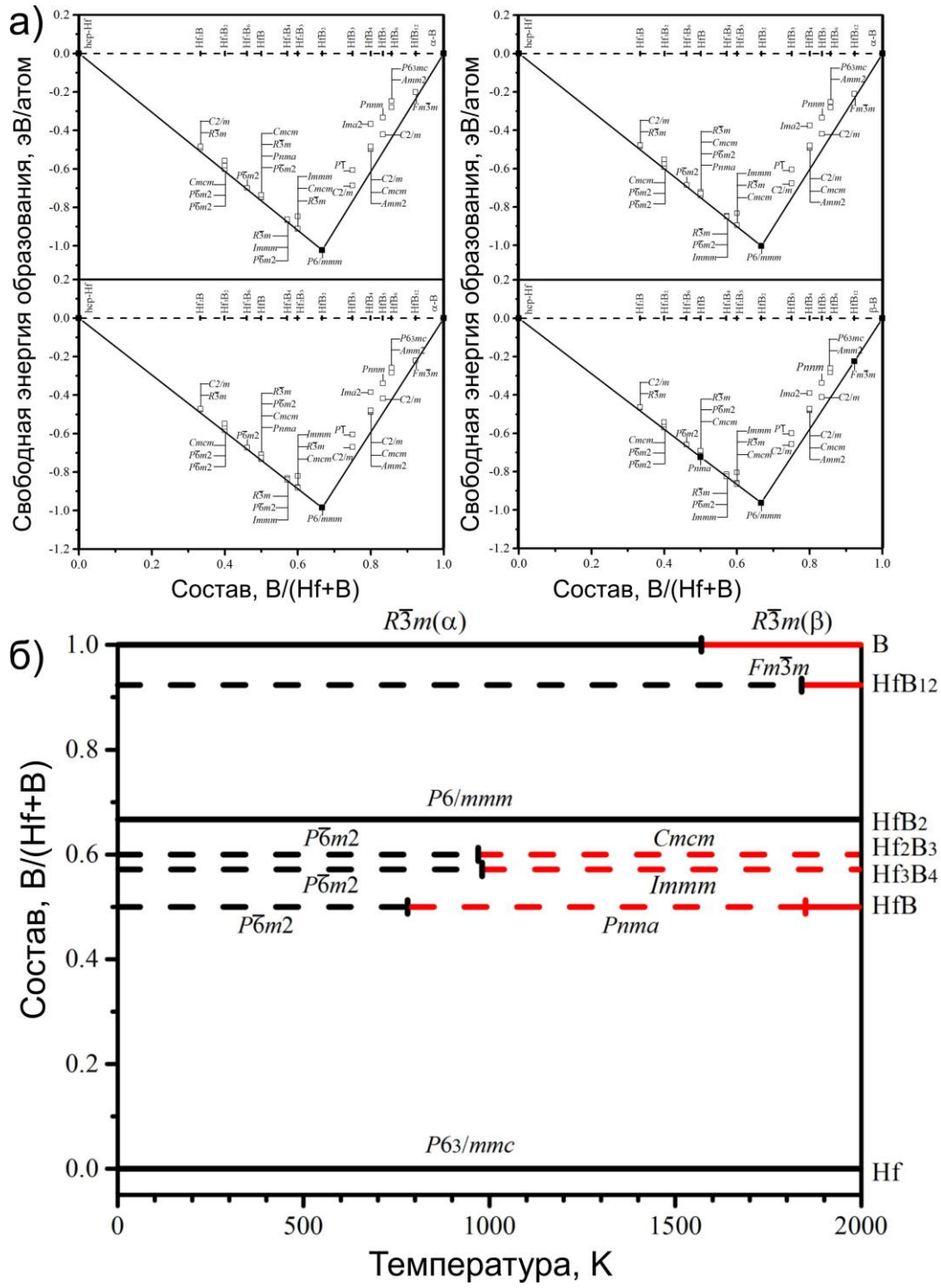


Рис. 4-16. а) Эволюция фазовой диаграммы в координатах состав-свободная энергия образования Гиббса в зависимости от температуры (500, 1000, 1500, 2000 K). Метастабильные соединения обозначены выколотыми точками, стабильные – закрашенными; б) рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-температура для системы Hf-B. Пунктирные линии отображают метастабильные соединения.

Полученные результаты объясняют, почему необходимо проводить детальное исследование температурной стабильности не только термодинамически стабильных соединений (лежащих на линии декомпозиции), но и метастабильных. Как показано на Рис. 4-16б, $P\bar{6}m2$-HfB имеет меньшую свободную энергию по сравнению с *Pnma*-HfB при низких температурах (T < 780 K). Однако при высоких температурах (> 780 K) ситуация изменяется – меньшей свободной энергией начинает обладать *Pnma*-HfB, которая затем становится термодинамически стабильной при T > 1700 K. Подобные температурно-индуцированные фазовые переходы также наблюдаются и для метастабильных соединений Hf_3B_4 и Hf_2B_3 (см. штриховые линии на Рис. 4-16б). Таким образом, рассмотрение только низкоэнергетических термодинамически стабильных структур, исключая потенциально высокотемпературные стабильные соединения, может исказить реальную фазовую диаграмму.

4.4.3. Структурные мотивы борной подрешётки в предсказанных соединениях

Детально рассматривая кристаллические структуры предсказанных боридов гафния можно заменить, что в них наблюдаются одни и те же структурные мотивы подрешётки бора. Так, в Табл. 4-9 приведён список структурных мотивов бора в предсказанных стабильных и метастабильных боридах гафния. Стабильность структур определялась расстоянием до линии декомпозиции, изображённой на Рис. 4-15. Было определено шесть основных конфигураций бора в предсказанных боридах гафния, названные так, чтобы они смогли полным образом описать образованную подрешётку бора: зигзагная цепочка, лента, графеноподобный слой, двухслойный, трехслойный и 3D каркасы. Кристаллические структуры боридов гафния с указанными типами конфигураций изображены на Рис. 4-17.

Табл. 4-9. Рассчитанная энтальпия образования ΔH, термодинамическая стабильность (расстояние до линии декомпозиции) для всех предсказанных боридов гафния при нулевой температуре и структурный мотив борной подрешётки.

Фаза	Симметрия	Структурный мотив подрешётки бора	ΔH (эВ/атом)	Стабильность (эВ/атом)
Hf_2B	$R\bar{3}m$	Графеноподобный слой	-0,496	0,022
	$C2/m$	Зигзагные цепочки	-0,486	0,033
Hf_3B_2	$P\bar{6}m2$	Графеноподобный слой	-0,610	0,013
	$P\bar{6}m2$	Графеноподобный слой	-0,589	0,033
	$Cmmm$	Зигзагные цепочки	-0,558	0,064
Hf_7B_6	$P\bar{6}m2$	Графеноподобный слой	-0,708	0,009
HfB	$P\bar{6}m2$	Графеноподобный слой	-0,759	0,019
	$R\bar{3}m$	Графеноподобный слой	-0,749	0,028
	$Pnma$	Зигзагные цепочки	-0,747	0,030
	$Cmcm$	Зигзагные цепочки	-0,734	0,043
Hf_3B_4	$P\bar{6}m2$	Графеноподобный слой	-0,878	0,010
	$R\bar{3}m$	Графеноподобный слой	-0,874	0,014
	$Immm$	Ленты	-0,868	0,020
Hf_2B_3	$R\bar{3}m$	Графеноподобный слой	-0,926	0,007
	$Cmcm$	Ленты	-0,919	0,014
	$Immm$	3D каркас	-0,854	0,079
HfB_2	$P6/mmm$	Графеноподобный слой	-1,037	0
HfB_3	$C2/m$	Графеноподобный слой и двухслойный	-0,690	0,087
	$P\bar{1}$	3D каркас	-0,600	0,177
HfB_4	$Amm2$	Графеноподобные слои и трёхслойный	-0,497	0,125
	$Cmcm$	Двухслойный	-0,489	0,133
	$C2/m$	Двухслойный	-0,480	0,142
	$Ima2$	3D каркас	-0,351	0,271
HfB_5	$C2/m$	3D каркас	-0,419	0,099
	$Pmmn$	3D каркас	-0,324	0,194
HfB_6	$Amm2$	Трёхслойный	-0,272	0,172
	$P6_3mc$	3D каркас	-0,236	0,208
HfB_{12}	$Fm\bar{3}m$	3D каркас	-0,191	0,049

Перейдём к более детальному рассмотрению предсказанных соединений и их особенностей кристаллической структуры.

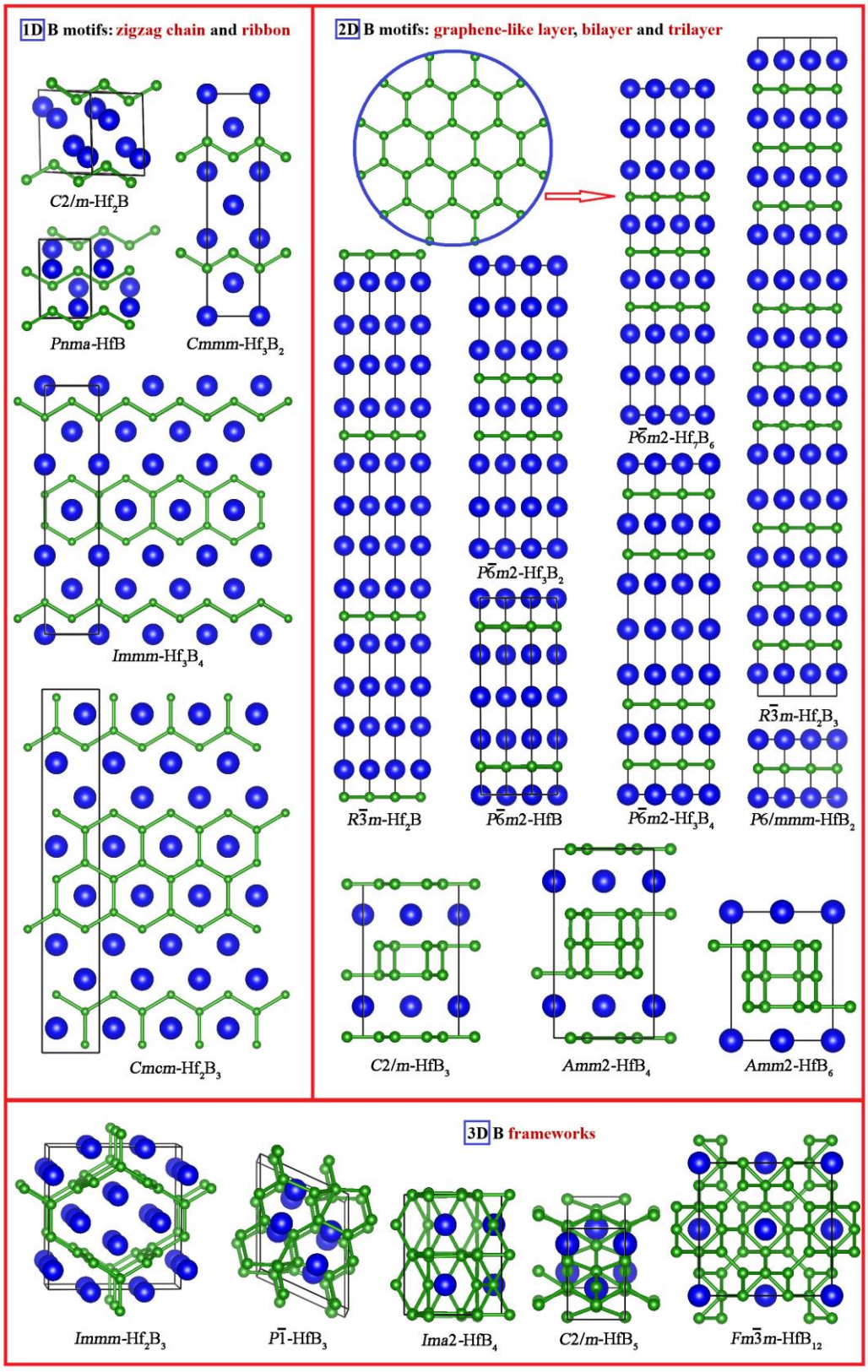


Рис. 4-17. Кристаллические структуры предсказанных боридов гафния. Структуры разделены на группы в соответствие с основным мотивом борной подрешётки.

Рассмотрим бориды гафния с соотношением атомов в структуре B/Hf ≤ 1. Атомы бора в этих соединениях наблюдаются в двух возможных конфигурациях: 2D графеноподобный слой и 1D зигзагная цепочка. Первая конфигурация энергетически более предпочтительна при атмосферном давлении и нулевой температуре, а вторая может стать энергетически выгодной при высоких температурах, как это наблюдается для $P\bar{6}m2$- и *Pnma*-Hf_2B, см. Рис. 4-17.

В случае, если 1 < B/Hf ≤ 2 графеноподобный слой бора также является низкоэнергетической конфигурацией, которая наблюдается в соединениях $P\bar{6}m2$ -Hf_3B_4, $R\bar{3}$m -Hf_2B_3 и *P*6/*mmm*-HfB_2 при T = 0 K. Кроме 2D графеноподобного слоя также были найдены 1D зигзагные ленты бора в метастабильных соединениях *Immm*-Hf_3B_4 и *Cmcm*-Hf_2B_3, см. Рис. 4-17. Также было предсказано метастабильное соединение *Immm*-Hf_2B_3, в котором атомы бора образуют 3D каркас. Таким образом, впервые было показано, что атомы бора могут образовывать 3D каркас в структурах БПМ с низким содержанием бора [29].

Для соединений с B/Hf > 2 атомы бора образуют 2D многослойный слоистый или 3D каркасы. В предсказанных соединениях *C*2/*m*-HfB_3, *Cmcm*-HfB_4 и *C*2/*m*-HfB_4 наблюдаются двухслойные структуры бора между слоями гафния, см. Рис. 4-17. В *Amm*2-HfB_4 и *Amm*2-HfB_6 наблюдаются трёхслойные структуры бора. В других боридах гафния ($P\bar{1}$-HfB_3, *Ima*2-HfB_4, *C*2/*m*-HfB_5, *Pnnm*-HfB_5, *P*6$_3$*mc*-HfB_6, и $Fm\bar{3}m$-HfB_{12}), атомы бора образуют 3D каркас.

4.4.4. Механические свойства боридов гафния

В Табл. 4-10 представлены наиболее важные параметры, определяющие механические свойства всех предсказанных стабильных и метастабильных боридов гафния: упругие модули (объёмный модуль *B*, сдвиговый модуль *G* и модуль Юнга *E*), модуль Пуга (Pugh ratio, *G*/*B*), коэффициент Пуассона (*v*), твёрдость по Виккерсу (H_v) и трещиностойкость (K_{IC}). Там же, где это возможно, приведены известные литературные теоретические и экспериментальные данные для проведения сравнения.

Табл. 4-10. Рассчитанные объёмный модуль упругости B (в ГПа), сдвиговый модуль G (в ГПа), модуль Юнга E (в ГПа), коэффициент Пуассона υ, модуль Пуга (Pugh ratio, G/B), твёрдость по Виккерсу H_v (в ГПа) и трещиностойкость K_{IC} (в МПа·м$^{1/2}$) для предсказанных боридов гафния.

Фаза	Симметрия	B	G	E	υ	G/B	H_v	K_{IC}
Hf_2B	$R\bar{3}m$	146	83	208	0,262	0,565	10,6	1,8
	$C2/m$	151	94	235	0,241	0,626	13,6	1,9
Hf_3B_2	$P\bar{6}m2$	161	102	253	0,239	0,632	14,5	2,0
	$P\bar{6}m2$	160	99	246	0,244	0,618	13,8	2,0
	$Cmmm$	161	113	275	0,214	0,706	18,2	2,1
Hf_7B_6	$P\bar{6}m2$	175	114	281	0,233	0,651	16,3	2,2
HfB	$P\bar{6}m2$	184	127	310	0,219	0,691	19,1	2,4
	$R\bar{3}m$	179	115	283	0,236	0,642	16,1	2,2
	$Pnma$	206	166	392	0,184	0,809	28,1	2,8
	Ref. [120]	231	178	424	0,194	0,769	26,8	
	$Cmcm$	204	164	388	0,182	0,807	27,7	2,8
	Ref. [120]	208	174	408	0,172	0,840	26,3	
	Ref. [122]	208	168			0,806		
Hf_3B_4	$P\bar{6}m2$	208	154	372	0,202	0,743	24,0	2,7
	$R\bar{3}m$	209	151	366	0,208	0,725	22,9	2,7
	$Immm$	223	193	449	0,165	0,864	33,6	3,1
	Ref. [123]	227	196	457	0,165		33,9	
Hf_2B_3	$R\bar{3}m$	221	166	399	0,199	0,754	25,6	2,9
	$Cmcm$	232	206	477	0,158	0,887	36,2	3,3
	$Immm$	226	182	430	0,183	0,805	29,5	3,0
HfB_2	$P6/mmm$	262	248	565	0,141	0,945	44,1	3,7
	Ref. [114]	260	235	542	0,153	0,901	40,3	
	Ref. [125]	253	246	558	0,133	0,971	45,5	
	Ref. [420]						31,5	
	Ref. [129]						19,8	3,3
HfB_3	$C2/m$	255	225	521	0,160	0,881	37,9	3,5
	Ref. [124]	248	229	525	0,147	0,920	40,8	
	$P\bar{1}$	256	228	527	0,156	0,892	38,9	3,5
HfB_4	$Amm2$	256	246	558	0,136	0,9611	44,8	3,6
	$Cmcm$	249	239	543	0,137	0,958	43,8	3,5
	Ref. [125]	243	240	542	0,128	0,987	45,7	
	$C2/m$	250	227	523	0,152	0,906	39,6	3,4
	$Ima2$	245	213	496	0,162	0,871	36,2	3,3
HfB_5	$C2/m$	238	223	510	0,143	0,938	40,9	3,3
	$Pmmn$	228	197	459	0,164	0,865	34,2	3,1
HfB_6	$Amm2$	252	253	568	0,124	1,004	48,1	3,6
	$P6_3mc$	250	180	436	0,209	0,721	25,5	3,0
HfB_{12}	$Fm\bar{3}m$	238	182	435	0,195	0,767	27,8	2,9
	Ref. [114]	237	204	476	0,166	0,862	34,7	

Перейдем к анализу механических характеристик экспериментально синтезированного соединения – $P6/mmm$-HfB_2, которое известно, как

высокотемпературный конструкционный материал. Расчёты подтвердили, что *P*6/*mmm*-HfB_2 обладает превосходными механическими характеристиками (B = 262 ГПа, G = 248 ГПа, E = 565 ГПа, H_v = 44,1 ГПа, см. Табл. 4-10). Эти данные подтверждают, что упругие модули и твёрдость *P*6/*mmm*-HfB_2 выше, чем у других боридов гафния. В Табл. 4-10 показано несколько новых предсказанных боридов гафния (HfB_3, HfB_4, HfB_5 и HfB_6) с сопоставимыми с HfB_2 механическими характеристиками. Это даёт основания полагать, что бориды гафния с высоким содержанием бора являются перспективными соединениями для создания сверхтвёрдых конструкционных материалов. Также отметим, что высшие бориды гафния имеют более низкую плотность по сравнению с HfB_2 (7,15 г/см^3 для *Amm*2-HfB_6 по сравнению с 11,13 г/см^3 для *P*6/*mmm*-HfB_2) и более высокую трещиностойкость (3,57 МПа·м$^{1/2}$ для *Amm*2-HfB_6 и 3,03 МПа·м$^{1/2}$ для *P*6/*mmm*-HfB_2).

При анализе соединений с одинаковым составом (полиморфы), было замечено, что различия в механических характеристиках обусловлены структурными особенностями борной подрешётки в материале. Предсказанные соединения с одинаковым содержанием бора обладают большим разнообразием упругих модулей и твёрдости по Виккерсу (см. Табл. 4-10). Чтобы определить взаимосвязь между количеством, конфигурацией бора и механическими характеристиками соединения были построены четыре диаграммы (см. Рис. 4-18), показывающие зависимость объёмного, сдвигового модулей, модуля Юнга и твёрдости по Виккерсу от концентрации бора.

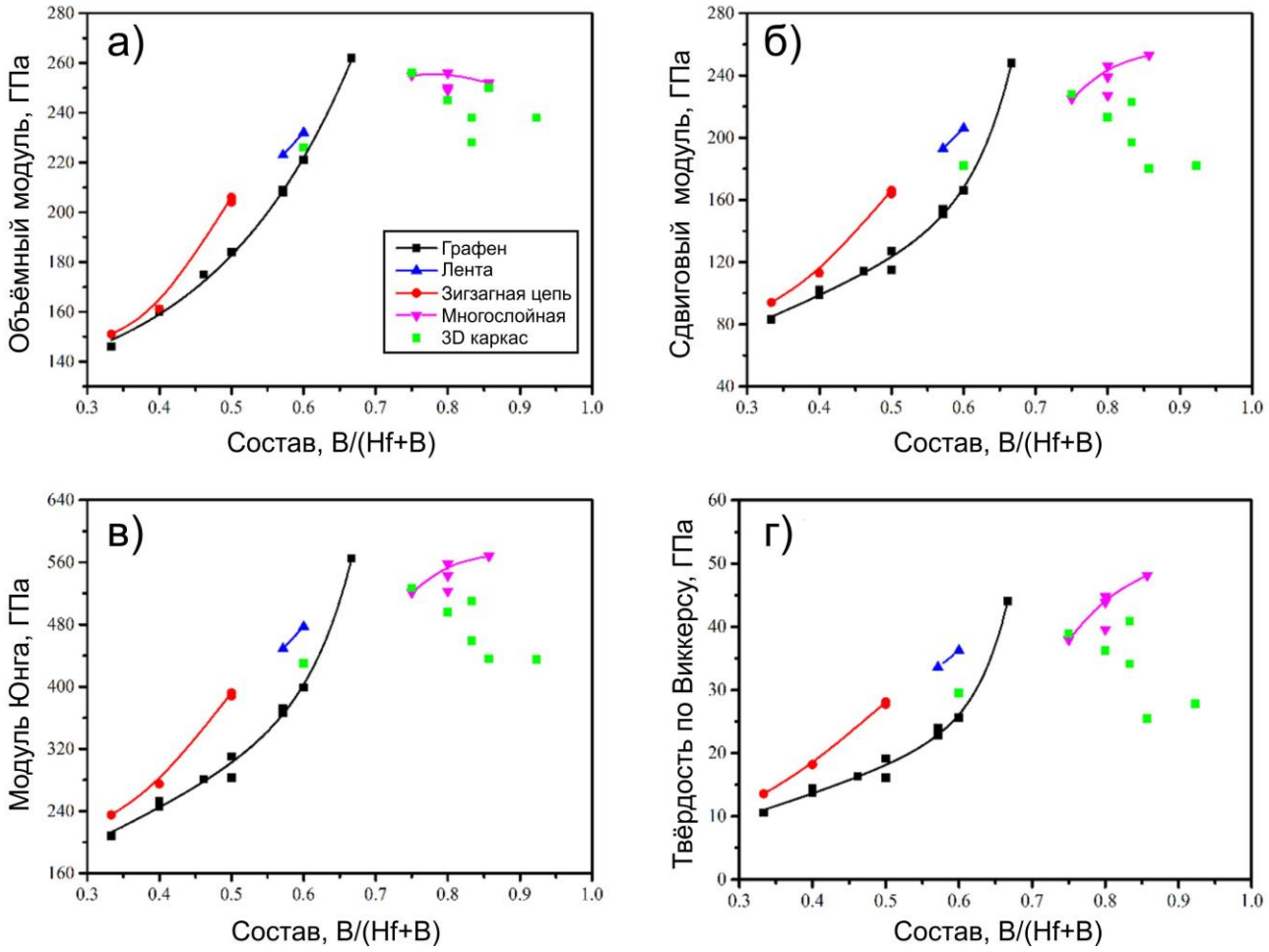


Рис. 4-18. Рассчитанные зависимости а) объёмного, б) сдвигового модулей, в) модуля Юнга, в) твёрдости по Викккерсу от содержания бора для различных структурных мотивов борной подрёшетки.

Как видно из Рис. 4-18, все четыре рассчитанные характеристики соединений Hf_xB_y с y/x = 0,5-2 с графеноподобными слоями бора нелинейно возрастают с увеличением концентрации бора (см. чёрную линию на Рис. 4-18). Аналогичное поведение наблюдается для соединений с y/x = 0,5-1, содержащих зигзагные цепочки бора (см. красную линию на Рис. 4-18), но с более высокими значениями модулей упругости и твёрдости по Виккерсу, чем их аналоги с графеноподобными слоями бора. Кроме того, две структуры с лентами бора (*Immm*-Hf_3B_4 и *Cmcm*-Hf_2B_3) имеют упругие модули (B = 230 ГПа, G = 200 ГПа и E = 460 ГПа) и большую твёрдостью по Виккерсу ~35 ГПа (см. синюю линию на Рис. 4-18) больше, чем у своих аналогов с графеноподобной слоистой конфигурацией бора.

Подрешётка бора с многослойными конфигурациями наблюдается только для богатых бором соединений Hf_xB_y с y/x = 3-6. Такие соединения имеют высокие упругие модули и очень высокую твёрдость по Виккерсу от 40 до 50 ГПа (см. розовую линию на Рис. 4-18). Таким образом, эти соединения могут рассматриваться в качестве потенциальных сверхтвёрдых материалов для практических приложений в добывающей и обрабатывающей промышленностях.

Интересно отметить, для соединений с y/x = 1,5-12 с 3D каркасами бора не наблюдается зависимости механических характеристик от содержания бора (см. зеленые квадраты на Рис. 4-18). Твёрдость по Виккерсу для этих соединений (*Immm*-Hf_2B_3, $P\bar{1}$ -HfB_3, *Ima*2-HfB_4, *C*2/*m*-HfB_5, *Pnnm*-HfB_5, $P6_3mc$-HfB_6, и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12}) осциллирует между значениями 25 и 45 ГПа. Было сделано предположение, что такое необычное поведение (для других конфигураций бора наблюдается рост механических свойств с увеличением бора) может быть связано с отсутствием детальной классификации 3D каркасов бора в этих структурах. Таким образом, только те соединения, которые обладают изотропными трехмерными каркасами бора могут проявлять высокую механическую прочность и твёрдость.

4.4.5. Являются ли бориды гафния сверхтвёрдыми?

В результате расчёта твёрдости по Виккерсу с использованием модели Чена (раздел 2.5) было обнаружено большое количество соединений Hf_xB_y, демонстрирующих высокую твёрдость, приближающуюся или превышающую 40 ГПа. Известно, что материал является сверхтвёрдым, если он обладает высокой предсказанной твёрдостью по Виккерсу и рассчитанной идеальной прочностью [340,421–423]. Идеальной прочностью материала является наименьшее значение среди максимальных значений прочности на разрыв (σ) и сдвиговой прочности (τ) (|мин(σ, τ)|) [424]. Следует отметить, что большинство известных сверхтвёрдых материалов обладают очень высокой прочностью на разрыв (σ) и сдвиговой прочностью (τ) с одновременно высокой твёрдостью по

Виккерсу. Так, например, в случае алмаза H_v = 96 ГПа [296], |мин(σ, τ)|: 92.8 ГПа [425], в случае кубического нитрида бора (*c*-BN) H_v = 66 ГПа [296], |мин(σ, τ)|: 65 ГПа [425], в случае B_6O H_v > 40 ГПа [426], |мин(σ, τ)|: 38 ГПа [427]. В связи с этим была рассчитана идеальная прочность для двенадцати предсказанных соединений Hf_xB_y (включая все стабильные и несколько метастабильных структур с рассчитанной H_v > 30 ГПа). Полученные данные приведены в Табл. 4-11. Кривые напряжение-деформация для исследованных соединений приведены на Рис. 2 (см. Приложение).

Табл. 4-11. Рассчитанные значения идеальной продольной и сдвиговой прочности для ряда предсказанных соединений.

Фаза	Симметрия	Продольная деформация		Сдвиговая деформация	
		направление	σ_{min}	ориентация сдвига	τ_{min}
HfB	$P\bar{6}m2$	[001]	21,5	(001)[1$\bar{1}$0]	3,7
	Pnma	[001]	14,0	(101)[$\bar{1}$01]	10,4
Hf_3B_4	*Imam*	[001]	18,8	(011)[01$\bar{1}$]	25,1
Hf_2B_3	*Cmcm*	[010]	20,7	(011)[0-11]	26,4
	Immm	[110]	21,8	(010)[100]	16,8
HfB_2	*P6/mmm*	[1$\bar{1}$0]	34,9	(110)[1$\bar{1}$0]	36,2
	[428]	[210]	37,3	(100)[010]	33,3
HfB_4	*Amm2*	[111]	27,3	(100)[011]	15,2
	Cmcm	[111]	17,0	(001)[110]	9,5
	Ima2	[101]	28,1	(101)[10$\bar{1}$]	18,1
HfB_5	*Pmmn*	[101]	31,7	(100)[011]	24,7
HfB_6	*Amm2*	[111]	29,0	(100)[011]	15,0
HfB_{12}	$Fm\bar{3}m$	[110]	49,9	(111)[$\bar{1}\bar{1}$2]	32,1

Как видно из Табл. 4-11, соединения *P6/mmm*-HfB_2 и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12} являются единственными, имеющими одновременно высокую идеальную прочность (> 30 ГПа) и высокую рассчитанную твёрдость по Виккерсу. Однако, ни один из этих материалов не является сверхтвёрдым, т.к. его твёрдость ниже 40 ГПа [1–3]. Экспериментально измеренная твёрдость по Виккерсу для *P6/mmm*-HfB_2 находится в диапазоне от 20 до 32 ГПа [129,420]. Для $Fm\bar{3}m$-HfB_{12}, нет имеющихся экспериментальных данных о твёрдости. Недавно, Акопов и др. [116] синтезировали 5 соединений состава $Y_{1-x}Hf_xB_{12}$ (x = 0; 0,05;

0,25; 0,5; 0.75) с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. Экспериментально измеренная твёрдость по Виккерсу при высокой нагрузке (4.9 Н) находится в диапазоне значений 28-32 ГПа [116]. Таким образом, по имеющимся экспериментальным значениям твёрдости $Y_{1-x}Hf_xB_{12}$ можно сделать вывод, что для чистой фазы $Fm\bar{3}m$-HfB_{12} она не будет превышать 35 ГПа, что хорошо согласуется с рассчитанными данными в Табл. 4-10.

Предсказанная твёрдость по Виккерсу для *Pnnm*-HfB_5 равна 34 ГПа и сравнима с идеальной прочностью в 25 ГПа, что позволяет говорить о потенциально высокой твёрдости данного материала. Сравнивая $Fm\bar{3}m$-HfB_{12} и *Pnnm*-HfB_5 можно заметить, что оба соединения имеют схожие значения модулей упругости, но идеальная прочность у *Pnnm*-HfB_5 ниже. За исключением *P*6/*mmm*-HfB_2, $Fm\bar{3}m$-HfB_{12} и *Pnnm*-HfB_5, рассчитанная идеальная прочность других соединений ниже, чем твёрдость по Виккерсу, и не превышает 21 ГПа (см. Табл. 4-11).

Большие отличия значений идеальной прочности и твёрдости предсказанных боридов гафния можно объяснить особенностями их строения. Хорошо известный диборид гафния *P*6/*mmm*-HfB_2 имеет высокую идеальную прочность и твёрдость из-за большого числа сильных связей Hf-B, где каждый атом гафния имеет 12 связей с атомами бора. Кроме того, слои графеноподобного бора, располагающиеся между слоями гафния, позволяют материалу выдерживать большие деформации растяжения и сдвига. Для соединений Hf_xB_y с низким содержанием бора (например, $P\bar{6}m2$-HfB) твёрдость по Виккерсу будет низкой из-за наличия относительно мягких слоев Hf в их структурах (см. Рис. 4-17). Такие слои могут быть легко деформированы или даже разрушены при определенных напряжениях, см. Табл. 4-11 и Рис. 2 (см. Приложение). Соединения *Pnnm*-HfB_5 и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12} обладают сравнительно высокой идеальной прочностью и твёрдостью, что связано с присутствием прочных трёхмерных каркасов бора и отсутствием чисто металлических связей Hf-Hf в кристаллической структуре, см. Рис. 4-17 и Рис. 4-18. Следует отметить, что формирование прочного трёхмерного борного каркаса является хорошим

способом для увеличения твёрдости БПМ, как это было получено в случае с WB_5 [24]. Однако он не является универсальным способом увеличения твёрдости материалов вследствие различных особенностей 3D борных каркасов. Например, в данном исследовании была рассчитана идеальная прочность и твёрдость по Виккерсу для нового предсказанного соединения $P6_3mc$-HfB_6 с 3D каркасом бора. Было получено, что борный каркас уменьшает твёрдость и идеальную прочность, которые становятся ниже, чем для $Pnnm$-HfB_5 и $Fm\bar{3}m$-HfB_{12}, см. Табл. 4-11. В данном случае подрешётка бора имеет многослойную конфигурацию. Такой тип подрешётки бора легко подвергается сдвиговым деформациям, что влияет на механические свойства. Это также является причиной структурных фазовых превращений, которые могут быть вызваны сравнительно малыми деформациями растяжение или сдвига. На Рис. 4-19 показан характерный случай фазового перехода в HfB_4 под действием сдвиговой деформации.

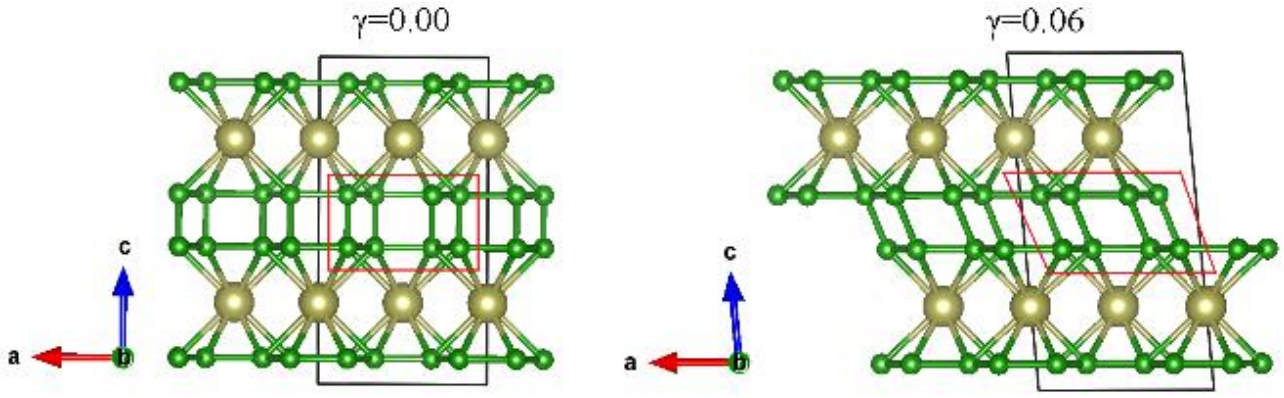


Рис. 4-19. Структурный фазовый переход HfB_4 под влиянием сдвиговой деформации γ в системе скольжения (001)[110]: *Cmcm* фаза (γ = 0.00) переходит в *C*2/*c* (γ = 0.06).

Из всех предсказанных и исследованных боридов гафния только три (HfB_2, HfB_5 и HfB_{12}) являются твёрдыми материалами, но ни один из них не может рассматриваться как сверхтвёрдый материал вследствие низких значений твёрдости. Для увеличения механических характеристик боридов гафния необходимо рассматривать другие способы изменения внутренней структуры

материала посредством образования твердых растворов [116], перехода к наноразмеру [429] и упрочнению зёрен поликристаллов [430].

4.5. Методы расчёта

Стабильные кристаллические структуры в системах Cr-B, Cr-C, Cr-N, Mo-B и Hf-B были предсказаны с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [284,288,289] совместно с методом оптимизации Парето. Первое поколение структур для эволюционного поиска состояло из 120 структур и было сгенерировано операторами произвольной симметрии и топологии [291] с количеством атомов в элементарной ячейке, равным 16 (Cr-B, Cr-C, Cr-N), 24 (для переменного состава MoB), 36 (для постоянного состава Mo-B) и 28 для Hf-B, в то время как последующие поколения (100 структур) состояли из 20% произвольных структур, 40% генерировалось оператором наследственности, 20% – оператором мутации мягких мод и 20% – оператором трансмутации. Для исследование каждой системы проводилось по два типа эволюционного поиска с переменным составом: (1) оптимизировалась только энергия системы и (2) проводилась одновременная оптимизация энергии и твёрдости с Парето ранжированием для всех структур.

Релаксация структур проводилась методом теории функционала электронной плотности (DFT) [350,351] с применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Для расчётов использовался программный пакет VASP [324–326]. Энергия обрезание плоских волн выбиралась равной 600 эВ. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из k-точек проводилось с разрешением $2\pi \times 0.05$ Å^{-1}. Для учёта эффектов сильных корреляций между локализованными 3d-электронами Cr, был использован метод GGA+U в формализме Дударева [396,431] (в тех случаях, где явно не было указано, что U-J = 0, см. раздел 4.2.4).

Твёрдость по Виккерсу рассчитывалась с использованием модели твёрдости Чена (см. раздел 2.5). Зависимость стабильности от температуры рассчитывалась с помощью процедуры, описанной в Главе 2.

4.6. Обсуждение и выводы

В данной главе с использованием эволюционного алгоритма USPEX был проведён поиск сверхтвёрдых материалов в системах Cr-C, Cr-B, Cr-N, Mo-B и Hf-B. Объединение этого алгоритма с квантово-химическими методами теории функционала электронной плотности позволило получить новые и уже известные структуры, подробно исследовать их стабильность и физические свойства. Результаты проведённых исследований опубликованы в работах [17,23,29,31].

В системах боридов, нитридов и карбидов хрома были найдены все экспериментально известные соединения и предсказаны несколько новых. Твёрдость предсказанных соединений была рассчитана с использованием различных моделей твёрдости и сопоставлена с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Показано, что бориды хрома обладают самой высокой твёрдостью по сравнению с карбидами и нитридами. Единственным термодинамически стабильным сверхтвёрдым соединением в данной системе является CrB_4 с рассчитанной твёрдостью по Виккерсу ~48 ГПа, что отлично согласуется с экспериментами [72].

Было проведено детальное исследование менее изученной системы Cr-N, где показано, что ранее нерасшифрованная кристаллическая структура Cr_2N имеет структурный тип анти-$CaCl_2$ (пространственная группа симметрии *Pnnm*). Кроме того, расчёт энтальпии образования и фазовой диаграммы соединений CrN_4 показал, что их синтез может быть реализован путём приложения давления выше ~15 ГПа, что значительно ниже необходимого давления 110 ГПа для синтеза полимерного азота. Рассчитанная плотность энергии для этих соединений оказалась достаточно большой, и равной 3 МДж/кг, что не уступает

известным взрывчатым веществам и используемым материалам для хранения энергии.

Для системы Mo-B было получено, что при 0 K термодинамически стабильными являются $I4_1/amd$-MoB (α-MoB), $R\bar{3}m$-MoB_2 и новое соединение $Pmmn$-MoB_5. Новое предсказанное соединение MoB_5, структурно аналогично ранее исследованному пентабориду вольфрама WB_5. Механические характеристики MoB_5 близки к характеристикам WB_5 (H_v = 37,4 ГПа, K_{IC} = 3,53 МПа·м$^{1/2}$).

Показано, что смешивание структурных фрагментов MoB_5 и метастабильного $P6_3/mmc$-MoB_3 (частичная замена атомов молибдена в положении Уайкоффа $2b$ на треугольные структурные элементы бора B_3) позволяет моделировать большое количество структур с промежуточными составами между MoB_3 и MoB_9, но принадлежащих к одному структурному типу. Разработка и применение решёточной модели для расчётов полной энергии структур позволила найти стабильные нестехиометрические высшие бориды молибдена с промежуточными составами в диапазоне MoB_4-MoB_5. Наши результаты показывают, что энергетически выгодные соединения MoB_x ($3 \leq x \leq 9$) соответствуют равномерному распределению треугольников бора B_3 внутри гексагональной решётки. При этом элементы B_3 должны находиться на максимально возможном расстоянии друг от друга в объёме кристалла. Увеличение количества бора в соединении приводит к уменьшению пространственной свободы для расположения треугольников бора. Таким образом, предельным случаем структуры с максимально возможным количеством бора и минимальной энергией образования является структура MoB_5. Этот вывод показывает, что кристаллическая структура высших боридов молибдена является нерегулярной и аналогична структуре, предложенной нами для высших боридов вольфрама [35].

В системе Hf-B был проведён поиск новых стабильных и метастабильных соединений при P = 0 ГПа. Обнаружено, что хорошо известный диборид гафния является единственным термодинамически стабильным соединением при

нулевой температуре и давлении. С увеличением температуры до 1800 K структуры *Pnma*-HfB и $Fm\bar{3}m$ -HfB_{12} становятся термодинамически стабильными. Кроме того, было предсказано большое количество метастабильных соединений с большим разнообразием составов (Hf_2B, Hf_3B_2, Hf_7B_6, HfB, Hf_3B_4, Hf_2B_3, HfB_3, HfB_4, HfB_5, и HfB_6) и разнообразными структурами борных подрешёток (зигзагная цепочка, лента, графеноподобный слой, двухслойный, трёхслойный и 3D каркас). Полученные данные позволили определить корреляцию между содержанием бора, типом подрешётки бора и механическими характеристиками этих соединений. Обнаружено, что для всех рассмотренных низких концентраций бора структуры с 1D зигзагными цепочками и ленточными конфигурациями бора имеют более высокие механические характеристики, чем их аналоги с двумерными графеноподобными слоями бора. Для соединений Hf_xB_y с y/x = 2-12, корреляция между содержанием бора и механическими свойствами не обнаружена из-за большого разнообразия топологий борной подрешётки, которое не позволяет определить общие закономерности расположения атомов бора в объёме кристалла, несмотря на её основное влияние на механические свойства. Среди всех предсказанных (стабильных и метастабильных) соединений Hf_xB_y наибольшей твёрдостью по Виккерсу обладает *P*6/*mmm*-HfB_2 с графеноподобными слоями бора, а наиболее твёрдыми соединениям с 3D каркасами бора являются *Pnnm*-HfB_5 и $Fm\bar{3}m$-HfB_{12}. Таким образом соединения с наибольшей твёрдостью не обязательно должны иметь большую концентрацию бора, важно, чтобы бор образовывал 3D подрешётку.

Полученные результаты исследования новых твёрдых и сверхтвёрдых материалов с оптимальными твёрдостью и трещиностойкостью могут быть полезными для экспериментаторов и технологов. Используя описанные выше методы поиска и анализа новых структур можно составить технологические рекомендации по синтезу соединений и создания материалов с необходимым набором механических свойств. Для расширения поля новых структур были построены и исследованы другие системы боридов и карбидов переходных

металлов, а также рассчитаны механические характеристики известных твёрдых и сверхтвёрдых материалов. В результате была построена карта распределения материалов, обладающих различным сочетанием твёрдости и трещиностойкости, см. Рис. 4-20.

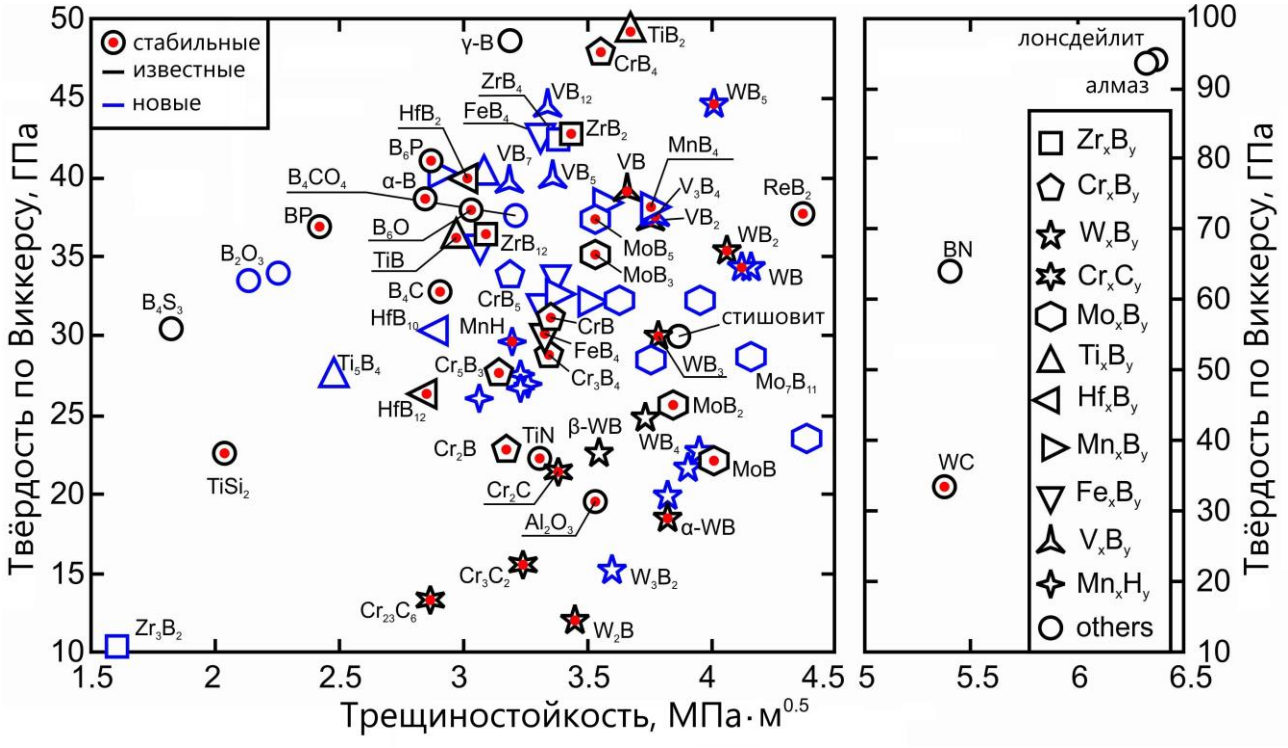


Рис. 4-20. Распределение твёрдых и сверхтвёрдых материалов, обладающих уникальным сочетанием твёрдости и трещиностойкости. Соединения, отмеченные красной точкой, являются термодинамически стабильными при нормальных условиях. Структуры B_4CO_4, две высокобарные фазы B_2O_3 и структура γ-B были взяты из работ [432–434].

Построенная таким образом карта отображает наиболее полное распределение известных и новых сверхтвёрдых материалов в соответствие с их механическими характеристиками. Наиболее перспективными из них для практического использования и, соответственно для целенаправленного синтеза, являются материалы стабильные при нормальном давлении. Основываясь на данных из Рис. 4-20 можно утверждать, что такими соединениями являются TiB_2, ZrB_2, VB, V_3B_4, VB_2, VB_{12}, CrB_4, WB_5, MnB_4, ReB_2, WC. Новыми предсказанными соединениями являются V_3B_4, WB_5, последнее было получено экспериментально на основе проведённого теоретического исследования, см. раздел 3.3.

Полученные результаты исследования и карта твёрдых и сверхтвёрдых материалов позволяют сделать вывод о том, что богатая химия бора и его высокие механические характеристики в сочетании с другими элементами ПСХЭ приводят к образованию большого количества боридов. Многие из которых являются сверхтвёрдыми соединениями благодаря наличию 3D каркаса подрешётки бора, и могут быть использованы для получения нового более эффективного оборудования.

ГЛАВА 5. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ГИДРИДЫ УРАНА И ТОРИЯ: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК И СИНТЕЗ

В данной главе приводятся результаты компьютерного предсказания новых гидридов урана и тория, которые являются потенциальными ВТСП при высоких давлениях. Эти соединения термодинамически стабильны при более низких давлениях по сравнению с ранее исследованными гидридами под давлением (см. Главу 1). Полученные теоретические данные о структуре, составу, стабильности и физических свойствах позволили провести целенаправленный синтез новых соединений в предсказанном диапазоне давлений. Кроме того, полученные данные о кристаллической структуре посредством компьютерного поиска позволили расшифровать и уточнить структуру синтезированных соединений. Экспериментально измеренные уравнения состояния для гидридов урана и тория полностью подтверждают данные моделирования, что говорит о важности использования методов компьютерного материаловедения в синтезе и исследованиях новых соединений и материалов. Результаты исследований помогают перейти от дорогостоящих и долгих экспериментальных исследований к целенаправленному синтезу соединений с необходимым набором свойствам, что в дальнейшем позволит ускорить процесс создания электронных схем и устройств на основе ВТСП гидридов.

5.1. Компьютерный поиск и последующий синтез гидридов урана под давлением

В данной части диссертационного исследования проведено компьютерное предсказание новых гидридов урана при давлениях до 500 ГПа с последующим экспериментальным синтезом. Результаты компьютерного поиска показали, что химия гидридов урана является чрезвычайно богатой, и было предсказано 14 новых соединений, стабильных при различных давлениях: UH_5, UH_6, U_2H_{13}, UH_7, UH_8, U_2H_{17}, и UH_9. Кристаллическая структура предсказанных соединений

основана на ГЦК или ГПУ подрешётках урана с необычными кубическими кластерами H_8. Проведённые экспериментальные исследования при давлениях от 1 до 103 ГПа подтвердили структуру предсказанных соединений UH_7, UH_8, и трёх различных полиморфных модификаций UH_5. Многие из предсказанных соединений являются потенциальными ВТСП, а наибольшая предсказанная T_C = 32-46 K принадлежит соединению UH_7, стабильному при давлении выше 22 ГПа. Кроме того, данное соединение является динамически стабильным после снятия давления.

5.1.1. Стабильность и кристаллическая структура

Предсказание стабильных гидридов урана проводилось при давлениях 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, и 500 ГПа, с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX [284,288,289] в сотрудничестве с сотрудником Всероссийского научно-исследовательского института автоматики им. Н.Л. Духова к.ф.-м.н. Кругловым И.А. Кристаллические структуры предсказанных высших гидридов урана, а также их области стабильности при различных давлениях показаны на Рис. 5-1a, где приведена рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-давление Из Рис. 5-1a видно, что помимо новых двенадцати гидридов урана были корректно воспроизведены области стабильности обеих фаз UH_3. Предсказанными стабильными соединениями являются $Cmcm$-UH и $P6_3/mmc$-UH, $Ibam$-U_2H_3, $Pbcm$-UH_2, $C2/c$-U_2H_5, α-UH_3 и β-UH_3, $Immm$-U_3H_{10}, $P6_3mc$-UH_5, $P6_3/mmc$-UH_6, $P\bar{6}m2$-U_2H_{13}, $P6_3/mmc$-UH_7, $Fm\bar{3}m$-UH_8, $P\bar{4}m2$-U_2H_{17}, $P6_3/mmc$-UH_9 и метастабильная $F\bar{4}3m$ -UH_9. Детальная информация о кристаллической структуре предсказанных соединений приведена в Табл. 6 (см. Приложение). Расчёты фононных спектров показали отсутствие мнимых мод, что говорит о динамической стабильности предсказанных соединений, см. Рис. 3 (см. Приложение).

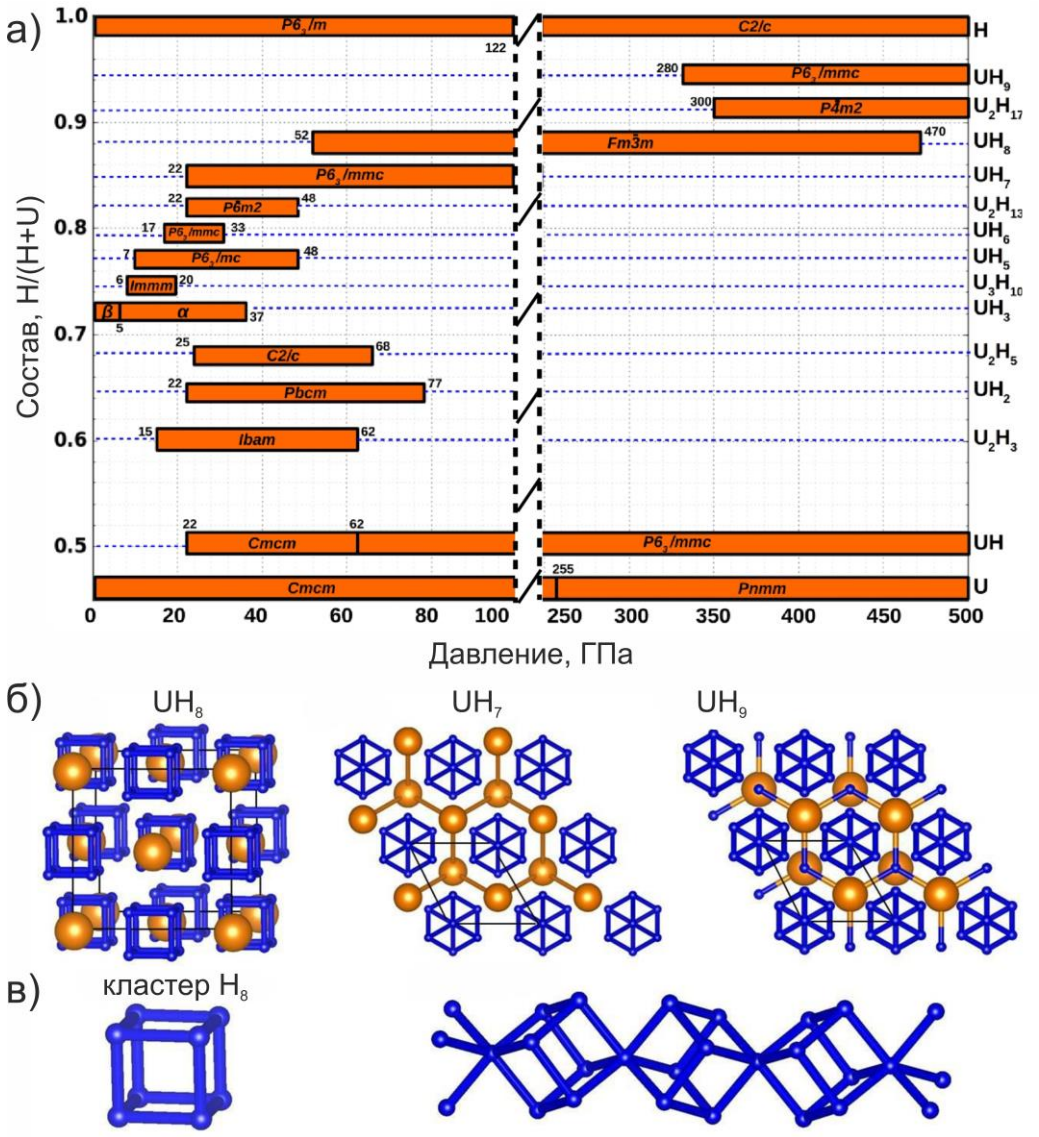


Рис. 5-1. а) Фазовая диаграмма системы U-H в координатах состав-давление; б) кристаллические структуры предсказанных высших гидридов урана $Fm\bar{3}m$-UH_8, $P6_3/mmc$-UH_7 и $P6_3/mmc$-UH_9; в) основной структурный мотив подрешётки водорода. Атомы урана изображены оранжевым цветом, атомы водорода – синим.

Расчёты динамических характеристик также показали большую щель между низкочастотными и высокочастотными колебательными модами, что происходит вследствие большой разницы в массе между ураном и водородом; атомы урана ответственны за низкочастотные колебания, атомы водорода – за высокочастотные.

Детальное рассмотрение кристаллических структур низших гидридов урана приведено в соответствующей работе [26]. Среди большого количества предсказанных гидридов урана, основной интерес представляют высшие гидриды с H/U > 3, так как они могут быть потенциальными ВТСП. Все предсказанные полигидриды являются металлическими, а их кристаллическая структура состоит из ярко выраженного структурного мотива водородной подрешётки. Основным элементом водородной подрешётки являются кубы H_8 (см. Рис. 5-1в), которые, соединяясь вершинами, рёбрами, или не соединяясь вовсе, приводят к образованию высших гидридов урана различного состава. Такие структурные особенности также говорят о наличие полисоматизма в системе U-H.

При давлении выше 7 ГПа, стабильным становится целое семейство гидридов $UH_{5\text{-}7}$ с одинаковой гексагональной плотноупакованной структурой атомов урана. Структура $P6_3/mmc$-UH_7 (Рис. 5-1а) стабильна при давлениях выше 20 ГПа и является производной от структурного типа NiAs, где все октаэдрические полости урановой подрешётки заполнены кубами H_8 (которые занимают позиции атомов никеля в структуре NiAs), образуя бесконечные одномерные цепочки вдоль оси c (Рис. 5-1в).

Кристаллическая структура соединения $P\bar{6}m2$ -U_2H_{13} является производной от UH_7, которая имеет удвоенную элементарную ячейку вдоль направления c. Атомы урана в ней также образуют плотноупакованную гексагональную подрешётку, но связи между кубами H_8 отсутствуют. В результате этого одномерные водородные цепочки из кубов H_8, соединённых вершинами, превращаются в изолированные ”0D” пары неполных кубов H_7, что приводит к изменению состава: $UH_7 = U_2H_{14}$ переходит в $U_2H_{14-1} = U_2H_{13}$.

При более высоких давлениях (52 ГПа) предсказан новый стабильный супергидрид урана – UH_8 (см. Рис. 5-1), который является единственным стабильным гидридом урана в диапазоне давлений от 100 до 280 ГПа. Его кристаллическая структура является производной от структурного типа

каменной соли, где атомы урана занимают позиции натрия, а изолированные кубы H_8 занимают позиции хлора (см. Рис. 5-1б).

При давлении 280 ГПа становится стабильным другой супергидрид урана – UH_9 (см. Рис. 5-1б). Оно имеет гексагональную плотноупакованную подрешётку атомов урана (см. Рис. 5-1б). Кроме того, данное соединение имеет метастабильную кубическую полиморфную модификацию с пространственной группой симметрии $F\bar{4}3m$, которая имеет энтальпию образования на 19 мэВ/атом выше, чем гексагональная фаза. Данная метастабильная структура основана на гранецентрированной кубической подрешётке урана, в которой все октаэдрические полости заняты изолированными кубами H_8, а половина тетраэдрических полостей занята атомами водорода. Кроме того, данную кристаллическую структуру можно представить в виде половинного сплава Гейслера (Heusler). Важно отметить, что предсказанная структура U_2H_{17} является производной от кубической UH_9, с уменьшенным в 2 раза количеством водорода в тетраэдрических полостях, что понижает её симметрию до тетрагональной $P\bar{4}m2$.

5.1.2. Результаты экспериментального синтеза гидридов урана

В сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги (Carnegie Institution) в Вашингтоне, США, был проведен экспериментальный целенаправленный синтез полигидридов урана под давлением. Затем была проведена расшифровка кристаллической структуры по снятым дифрактограммам синхротронного излучения и измерены уравнения состояния. В алмазных камерах высокого давления были синтезированы предсказанные гидриды урана при давлениях от 1 до 103 ГПа в процессе нагрузки и разгрузки алмазных камер при лазерном нагреве до 2000 K. Было проведено три эксперимента, посредством которых можно было установить основные механизмы взаимодействия металлического урана с водородом. В первом эксперименте, который являлся контрольным, камера высокого давления была загружена ураном в атмосфере аргона. В двух других экспериментах алмазная

камера с порошком металлического урана загружалась водородом. Эксперимент с аргоном показал наличие металлического урана и небольшого количества (< 5%) ГЦК UO_2, что соответствует ранним экспериментам и наблюдениям [435].

Важно отметить, что в экспериментах с водородом не было обнаружено образование оксидов урана. Сразу после загрузки водородом было приложено давление от 0,1 до 2 ГПа, после чего образец урана стал увеличиваться в размерах и менять внешний вид. Проведенные исследования снятых дифрактограмм показали образование и сосуществование α-UH_3 и β-UH_3 (см. Рис. 5-2а). При наименьших давлениях количество α-UH_3 составило примерно 30% от исходного образца. С увеличением давления, процентное содержание α-UH_3 постепенно уменьшается и при давлении выше 5 ГПа (или 7,5 ГПа, если не производить нагрев образца) α-UH_3 полностью переходит в β-UH_3.

В отличие от α-UH_3, β-UH_3 остаётся метастабильным соединением до давления 69 ГПа (если не производить нагрев образца). Экспериментально измеренный объём элементарной ячейки фаз UH_3 оказался примерно на 3% больше, чем предсказанный теоретически (см. Рис. 5-3). При давлении больше 5 ГПа и после лазерного нагрева начинает появляться новое соединение. Его количество начинает преобладать по сравнению с остальными фазами при давлении 8 ГПа (см. Рис. 5-2б). Кроме того, это соединение остаётся стабильным и экспериментально наблюдаемым до давления 36 ГПа. Было определено, что структура полученного соединения имеет ГЦК подрешётку урана, а концентрация водорода была оценена из рассчитанного объёма (см. Рис. 5-3). В предположении, что в полученной UH_x фазе $x = 5$, измеренный объём элементарной ячейки немного превышает рассчитанную величину.

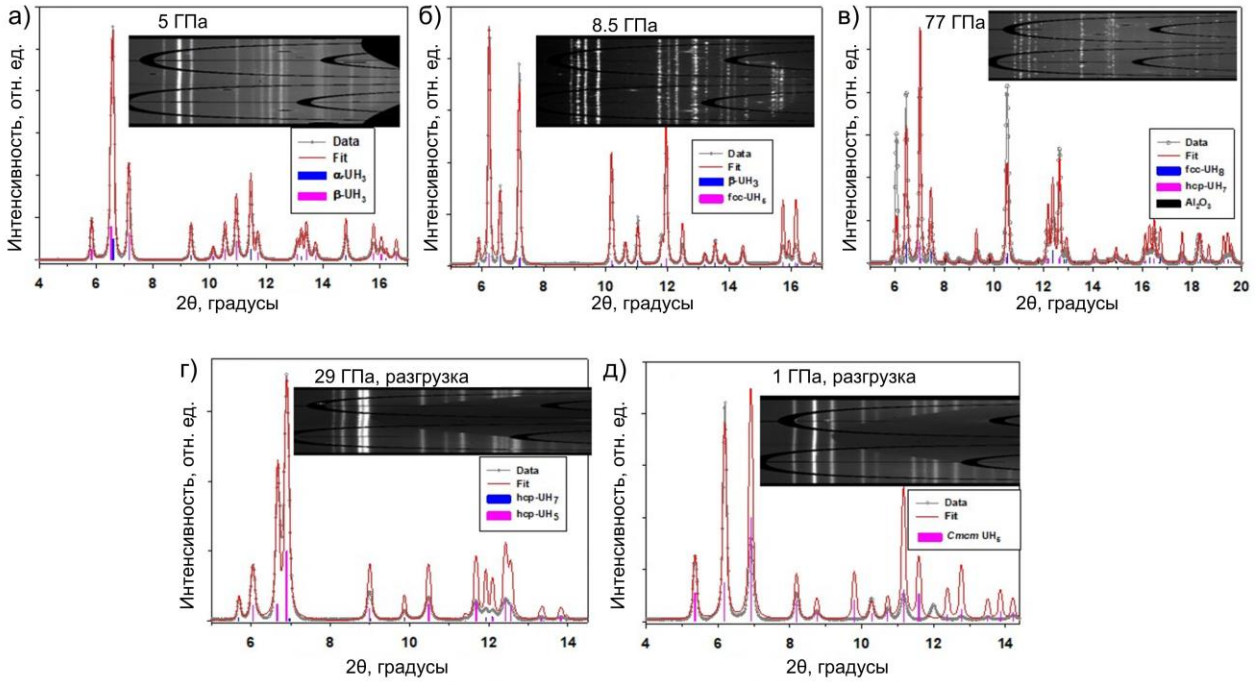


Рис. 5-2. Экспериментальные данные рентгеновской дифракции синтезированных гидридов урана. а) α-UH_3 и β-UH_3; б) ГЦК UH_5; в) ГПУ UH_7 и ГЦК UH_8; г) ГПУ UH_5; д) *Cmcm*-UH_5.

Другие предсказанные соединения UH_5 имеют объёмы, близкие к эксперименту, однако их структура либо ГПУ, либо ромбическая. Структура ГЦК UH_5 подобна структуре предсказанного соединения UH_8, но вместо кубов H_8 в нём наблюдается чередование тетраэдров H_4 и отдельных атомов водорода.

При давлении 31 ГПа, начинают появляться другие высшие гидриды урана, которые хорошо согласуются с предсказанной структурой ГПУ UH_7. Эти соединения наблюдаются до давления 103 ГПа, которое является наибольшим достигнутым давлением в данном исследовании. Однако, при давлении выше 45 ГПа был замечен слабый пик другой ГЦК структуры (Рис. 5-2в), которая также остаётся стабильной до давления 103 ГПа. Объём элементарной ячейки этого соединения близок к объёму теоретически предсказанной структуры $F\bar{4}3m$-UH_9 (метастабильна при давлении выше 280 ГПа) (см. Рис. 5-3), но давление её образования достаточно низкое и сравнимо с предсказанными давлением для UH_8 (52 ГПа). Таким образом, основываясь на полученных экспериментальных данных можно говорить об образовании промежуточной

структуры между ГЦК UH_8 и UH_9. Далее в тексте данное соединение было обозначено как $UH_{8+\delta}$.

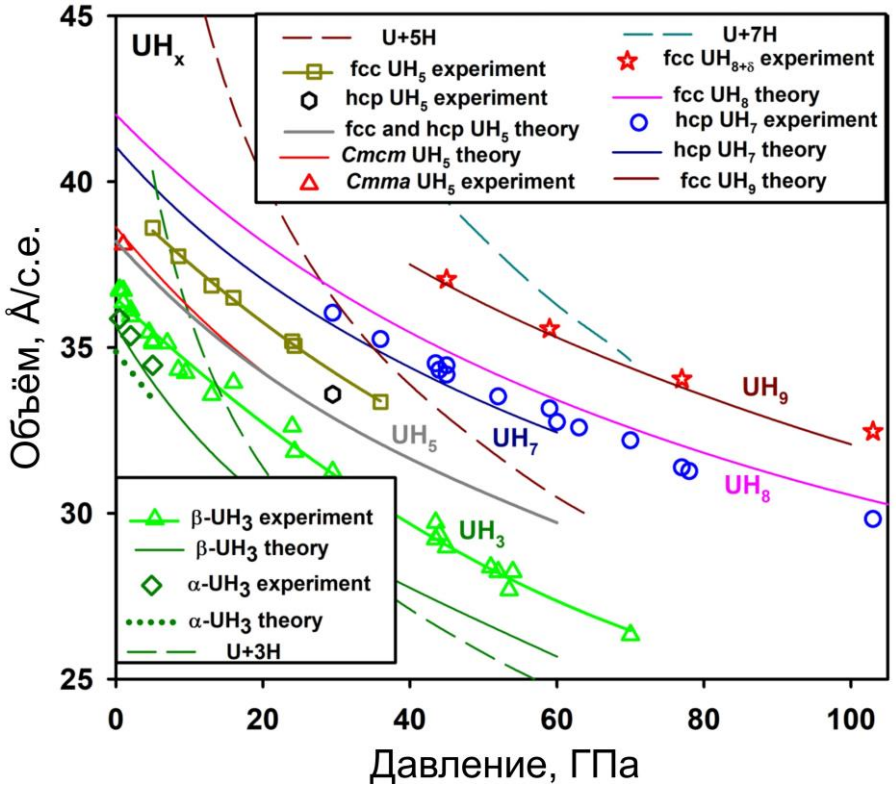


Рис. 5-3. Измеренные уравнения состояния для синтезированных полигидридов урана (точки) в сравнении с теоретическими расчётами (линии). Также приведены теоретические данные для соединений металлического урана с ГПУ-H_2 в различных пропорциях, которые показывают стабильность образования полигидридов.

Далее были исследованы процессы образования других метастабильных соединений в эксперименте, которые происходили вследствие кинетики реакций. В процессе разгрузки камер высокого давления с 60 до 38 ГПа не проводился лазерный нагрев. Такая процедура показала, что идентифицированная гексагональная структура UH_7 остаётся стабильной до 29 ГПа. Кроме того, при этом давлении можно идентифицировать гексагональную фазу UH_5, которая также была теоретически предсказана (см. Рис. 5-2г). Однако, при более низких давлениях дифрактограмма становится очень сложной и представляет собой смесь нескольких низших гидридов урана, которые могли не прореагировать и не могут быть определены однозначно.

После разгрузки до 1 ГПа было обнаружено только одно соединение, которое имеет ромбическую кристаллическую структуру с параметрами решётки a = 3,44 Å, b = 7,15 Å, и c = 6,20 Å и пространственной группой симметрии *Cmma* (см. Рис. 5-2д). Рассчитанный объём элементарной ячейки соответствует составу UH_5 (см. Рис. 5-3). Наилучшее согласие с экспериментальными данными показывает структура *Cmcm*-UH_5, которая была предсказана метастабильной и имела энтальпию образования на 5 мэВ/атом выше линии декомпозиции при 5 ГПа. Большинство экспериментально наблюдаемых рентгеновских пиков описывается данным соединением (см. Рис. 5-2д).

Рассчитанные уравнения состояния для синтезированных α-UH_3 и β-UH_3, ромбических UH_5, ГПУ UH_5 и UH_7, и ГЦК UH_5 и UH_8 в сравнении с рассчитанными данными приведены на Рис. 5-3. Сравнение уравнений состояния полигидридов с уравнениями состояния комбинации чистых элементов (урана и водорода) определяет стабильность полигидридов, когда их объём ниже объёма суммы чистых элементов, взятых в соответствующей пропорции. Как можно видеть из Рис. 5-3, стабилизация полигидридов с большим содержанием водорода происходит при более высоких давлениях. Данное заключение подтверждается как теоретическими, так и проведёнными экспериментальными исследованиями.

5.1.3. Расчёт электронных и сверхпроводящих свойств

Рассчитанная электронная зонная структура предсказанных термодинамически стабильных гидридов урана приведена в Приложении (см. Рис. 4). Все соединения являются металлическими, и зонная структура имеет большое количество плоских энергетических зон на уровне Ферми. Важно отметить, что только UH_3 и UH_5 являются магнитными при давлениях ниже 100 и 170 ГПа, соответственно, и проявляют стабильную ферромагнитную конфигурацию, как видно из рассчитанных зонных структур (см. Рис. 4 в Приложении).

В отличие от UH_3, где основной вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносят электроны атомов урана, в высших гидридах урана основной

вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносят атомы водорода. Структурное сходство между $P6_3/mmc$ -UH_7 и $P\bar{6}m2$ -U_2H_{13} приводит к схожести их электронных свойств. Также, стабильная $P6_3/mmc$ и метастабильная $F\bar{4}3m$ модификации UH_9 (которые являются политипами) имеют одинаковую электронную структуру вследствие схожей кристаллической структуры, что также приводит к одинаковым сверхпроводящим свойствам этих соединений. В Табл. 5-1 приведены рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов урана.

Табл. 5-1. Предсказанные сверхпроводящие характеристики высших гидридов урана. Два значения T_C рассчитаны с помощью численного решения уравнения Элиашберга для μ^* равного 0,1 и 0,15 соответственно.

Соединение	Группа симметрии	P, ГПа	ω_{log}, K	λ	T_C, K
UH_7	$P6_3/mmc$	20	873,8	0,83	54,1 43,7
		0	764,9	0,95	65,8 56,7
UH_8	$Fm\bar{3}m$	50	873,7	0,73	33,3 23,4
		0	450,3	1,13	55,2 46,2
UH_9	$P6_3/mmc$	300	933,4	0,67	31,2 19,9
		0	397,1	1,61	56,9 47,5

5.2. Теоретическое предсказание сверхпроводящих гидридов тория

В данной части диссертационного исследования проводится предсказание новых стабильных гидридов тория под давлением и детальное исследование их сверхпроводящих свойств. В результате был предсказан новый стабильный декадрид тория $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10}, который является высокотемпературным сверхпроводником с рассчитанной T_C до 241 K (-32˚C), критическим магнитным полем H_C до 71 Т и сверхпроводящей щелью Δ_0 = 52 мэВ при 80-100 ГПа. Также было предсказано другое соединение $P2_1/c$-ThH_7 которое является ВТСП с T_C ~ 65 K. Для всех сверхпроводящих полигидридов проводился анализ сверхпроводящего состояния в рамках формализма Элиашберга и рассчитывались зависимости $H_C(T)$, $\Delta(T)$, $T_C(P)$.

Таким образом, было показано, что торий, имеющий электронную конфигурацию s^2d^2, образует высокотемпературные сверхпроводящие гидриды, аналогичные тем, которые образуют s^2d^1 металлы (Y-La-Ac) и является следующим членом в ряде металлов Mg-Ca-Sc-Y-La-Ac, образующих ВТСП гидриды. Результаты данного исследования опубликованы в работе [27]

5.2.1. Компьютерный поиск и термодинамическая стабильность

Результатом эволюционного поиска высокобарных гидридов тория является фазовая диаграмма в координатах состав-давление, изображённая на Рис. 5-4, которая позволяет определить диапазоны давлений, в которых тот или иной гидрид тория является термодинамически стабильным. Проведённые расчёты корректно воспроизводят стабильность известных гидридов ThH_2 и Th_4H_{15}, и также предсказывают 8 новых стабильных соединений: $R\bar{3}m$-ThH_3, $Immm$-Th_3H_{10}, $Pnma$-ThH_4, $P321$-ThH_4, $I4/mmm$-ThH_4, $Cmc2_1$-ThH_6, $P2_1/c$-ThH_7 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}.

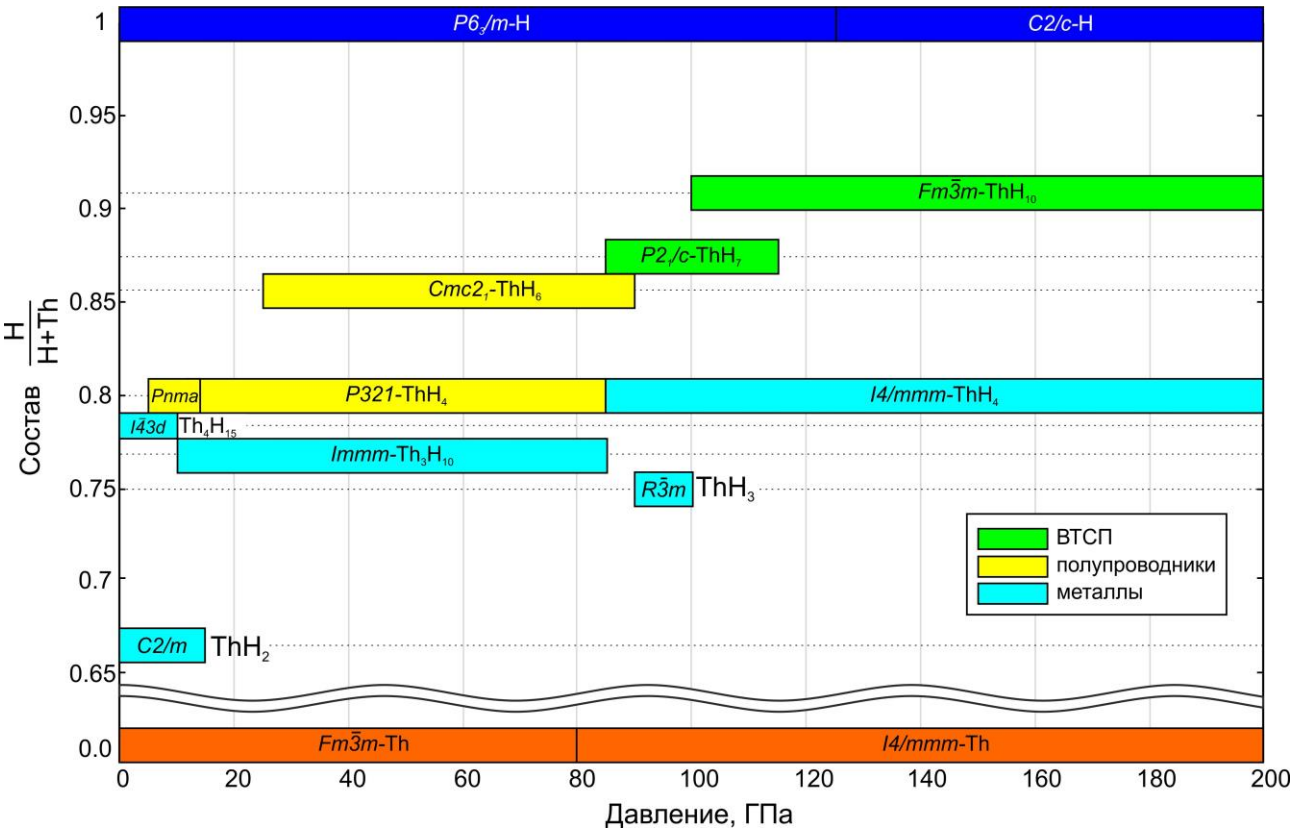


Рис. 5-4. Фазовая диаграмма в координатах давление-состав для системы Th-H. Желтый, синий и зелёный цвета указывают на полупроводниковые, нормальные металлические и ВТСП соединения соответственно.

Подробная информация о кристаллической структуре предсказанных соединений приведена в Табл. 14 (см. Приложение). Из расчётов видно, что при давлении 5 ГПа термодинамически стабильным становится новое полупроводниковое соединение $Pnma$-ThH_4, а повышение давления до 15 ГПа приводит к фазовому переходу в полупроводниковую полиморфную модификацию $P321$-ThH_4 (см. Рис. 5-4). Дальнейшее увеличение давления до 85 ГПа приводит к следующему фазовому переходу в тетрагидриде тория $P321 \rightarrow I4/mmm$. Дальнейших фазовых переходов при увеличении давления не было получено, таким образом, тетрагидрид тория $I4/mmm$-ThH_4 стабилен до 200 ГПа.

При давлении 10 ГПа еще одно новое соединение $Immm$ -Th_3H_{10} становится термодинамически стабильным. Оно остаётся стабильным до 85 ГПа. Гегсагидрид тория с пространственной группой симметрии $Cmc2_1$ появляется на

фазовой диаграмме в диапазоне давлений от 25 до 90 ГПа и также является полупроводником, см. Рис. 5-4. Соединение $R\bar{3}m$-ThH_3 стабильно в очень узком диапазоне давлений от 90 до 100 ГПа. Так, при давлениях выше чем 100 ГПа только 3 соединения остаются термодинамически стабильными, а именно $I4/mmm$-ThH_4, $P2_1/c$-ThH_7 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}.

Важно отметить, что среди известных высших ВТСП гидридов, таких как LaH_{10} [20–22], YH_{10} [175], AcH_{10} [28], декагидрид тория уникален благодаря самому низкому давлению стабилизации 100 ГПа, по сравнению с ~200 ГПа для LaH_{10+x} [20–22], 250 ГПа для YH_{10} [175] и 200 ГПа для AcH_{10} [28]. Гидриды $I4/mmm$-ThH_4 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} стабильны по крайней мере до 200 ГПа, в то время как $P2_1/c$-ThH_7 становится нестабильным при давлении выше 115 ГПа, согласно проведённым расчётам (см. Рис. 5-4). Кроме того, $I4/mmm$-ThH_4 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} сохраняют термодинамическую и динамическую стабильность при более высоких давлениях до 300 ГПа.

5.2.2. Динамическая стабильность и электронные свойства

Важно отметить, что всего три гидрида тория из предсказанных являются полупроводниками (жёлтый цвет на Рис. 5-4) с шириной запрещенной зоны, рассчитанной с помощью DFT, около 0,6-0,9 эВ; следует учитывать систематическое занижение ширины запрещенной зоны методами DFT, которое хорошо известно. Остальные предсказанные соединения $R\bar{3}m$-ThH_3, $Immm$-Th_3H_{10}, $I4/mmm$-ThH_4, $P2_1/c$-ThH_7 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} являются металлическими и потенциально сверхпроводящими.

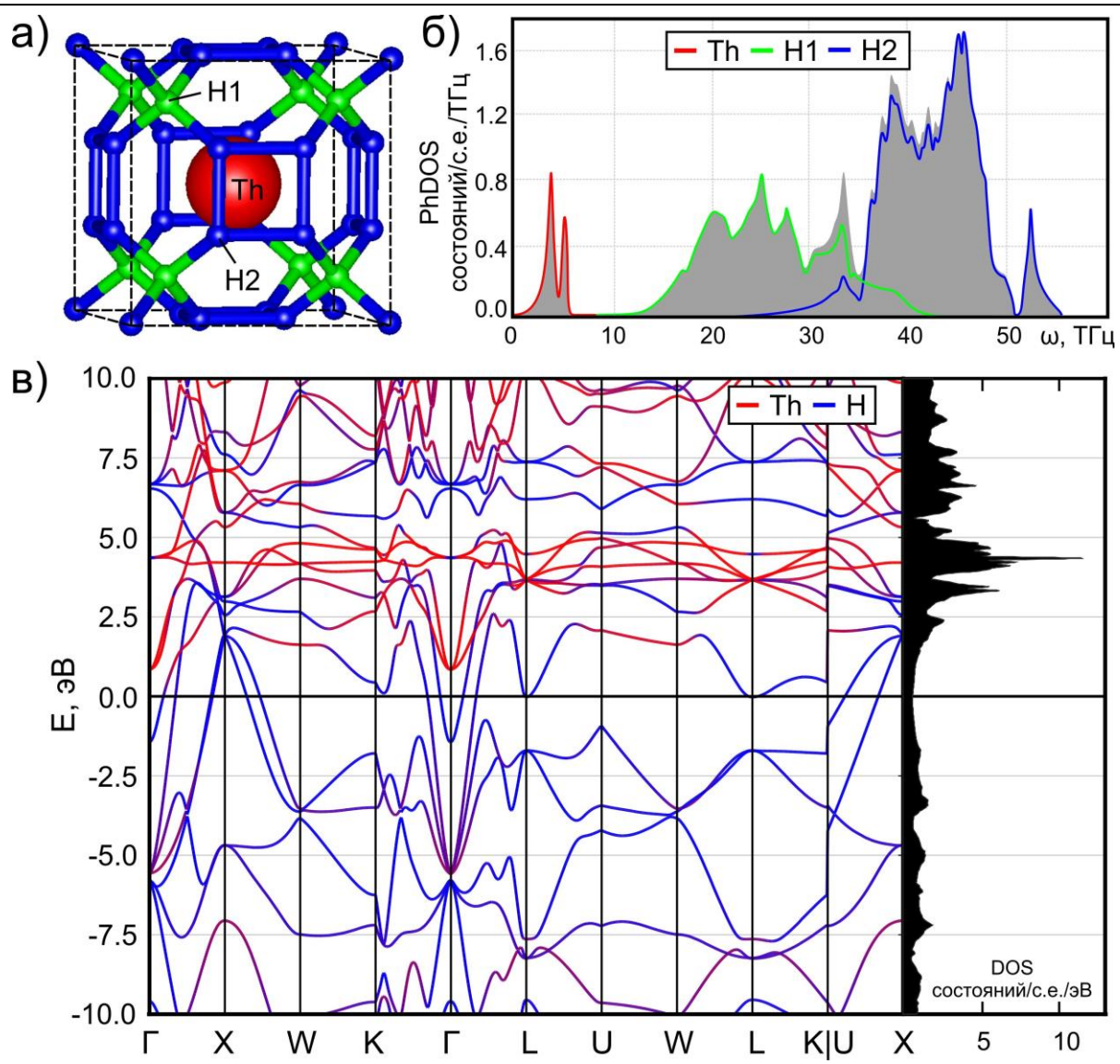


Рис. 5-5. а) Кристаллическая структура декагидрида тория. Атом тория изображён красным цветом, два симметрично неэквивалентных атома водорода (H1 и H2) изображены зелёным и синим цветами; б) плотность фононных состояний, спроецированная на каждый тип атомов при давлении 100 ГПа; в) электронная зонная структура и плотность электронных состояний для предсказанного $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} при давлении 100 ГПа.

Кристаллическая структура ThH_{10} показана на Рис. 5-5а. Атомы водорода образуют каркасы H_{32} вокруг каждого атома тория, а координационное число тория необычно большое, равное 23, в то время как расстояние Th-H находится в диапазоне от 2,03 до 2,23 Å при 100 ГПа. Расчёт плотности электронных состояний показал высокую плотность на уровне Ферми, что должно положительно сказаться на сверхпроводящих свойствах (см. Рис. 5-5в).

Расчёты фононных спектров подтвердили, что ни одно из предсказанных сверхпроводящих соединений не имеет мнимых мод в диапазонах термодинамической стабильности [27] (см. Рис. 16 в Приложении).

Рассчитанные плотности фононных состояний, спроецированные на каждый тип атомов в $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}, показывают наличие трёх основных вкладов в фононную плотность. Два пика при ~5 ТГц соответствуют колебаниям атомов тория внутри водородного каркаса (красный цвет на Рис. 5-5б). Следующие наборы пиков (зелёный цвет на Рис. 5-5в) соответствуют колебаниям атомов водорода, расположенных между H_8 кубами (H1 тип с H-H расстоянием 1,297 Å). Высокочастотная область соответствует атомам водорода в кубах (H2 тип, синий цвет) с H-H расстоянием 1,149 Å.

Данные о кристаллических структурах $R\bar{3}m$-ThH_3, $Immm$-Th_3H_{10}, $I4/mmm$-ThH_4 и $P2_1/c$-ThH_7 приведены в Табл. 14 (см. Приложение). $P2_1/c$-ThH_7 состоит из атомов тория, образующих ОЦК подрешётку, где каждый атом тория имеет нерегулярную координацию с атомами водорода (см. Рис. 16 в Приложении).

5.2.3. Сверхпроводящие характеристики гидридов тория

Рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных металлических гидридов тория ($R\bar{3}m$-ThH_3, $Immm$-Th_3H_{10}, $I4/mmm$-ThH_4, $P2_1/c$-ThH_7 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}) представлены в Табл. 5-2. Для $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} при 100 ГПа, постоянная ЭФВ $\lambda = 2{,}50$. Проведённые расчёты показывают, что спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ для ThH_{10} при 100 ГПа имеет вид, похожий на спектр для ниобия с двумя “холмами”. Для этого типа $\alpha^2F(\omega)$ функции численное решение уравнений Элиашберга может быть аппроксимировано полной формулой Аллена-Дайнса [270]. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние была получена в диапазоне от 177 до 221 K (в зависимости от значения μ^*). Такие высокие значения постоянной ЭФВ и T_C вызваны высокой плотностью фононных состояний,

локализованной в узкой области частот около 45 ТГц, что соответствует колебаниям атомов водорода с H-H расстоянием 1,149 Å (см. Рис. 5-5б).

Табл. 5-2. Сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов тория. Значения T_C приведены для $\mu^* = 0{,}1$, в скобках приведены значения T_C для $\mu^* = 0{,}15$. T_C рассчитывалась с использованием формул Аллена-Дайнса (*A-D*), МакМиллана (*McM*) и численного решения уравнения Элиашберга (*E*)

Фаза	P, ГПа	λ	N_f, сост./(Å^3·Ry)	ω_{log}, K	T_C(*McM*), K	T_C(*A-D*), K	T_C(*E*), K
$R\bar{3}m$-ThH_3	100	0,11	0,42	1664	~ 0	~ 0	~ 0
$Immm$-Th_3H_{10}	10	0,48	0,48	379	3,8 (1,2)	3,9 (1,2)	3,9 (1,2)
$I4/mmm$-ThH_4	85	0,36	0,28	1003	2,97 (0,5)	3,0 (0,5)	3,0 (0,5)
$P2_1/c$-ThH_7	100	0,84	0,23	1192	61,4 (43,4)	64,8 (45,3)	62 (46)
$Fm\bar{3}m$-ThH_{10}	100	2,50	0,215	1073	176,8 (160,3)	221,1 (193,9)	241,2 (220)
	200	1,35	0,227	1627	166,3 (139,4)	182,6 (150,5)	228 (205)
	300	1,11	0,23	1775	144,2 (114,2)	155,4 (121,4)	201 (174)

Для наиболее перспективного сверхпроводящего гидрида, $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}, было найдено численное решение уравнения Элиашберга при самом низком давлении его стабильности (100 ГПа) для $\mu^* = 0{,}1$ и 0,15. На Рис. 5-6а показана форма параметра порядка на мнимой оси для выбранных значений температуры. Параметр порядка сверхпроводимости всегда принимает наибольшее значение при $m = 1$ (см. Рис. 5-6а,б). Максимальное значение параметра порядка уменьшается при повышении температуры и, наконец, параметр порядка будет равен нулю при $T = T_C$. Влияние температуры на максимальное значение параметра порядка представлено на Рис. 5-6б. Эту функцию можно воспроизвести с помощью феноменологической формулы следующего вида

$$\Delta_{m=1}(T) = \Delta_{m=1}(T_0)\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^k}, \qquad (5\text{-}1)$$

где значение параметра k, равного 3,33, было оценено для ThH_{10} на основании численных результатов для зависимости $\Delta_{m=1}(T)$. В рамках теории БКШ параметр k имеет постоянное значение, одинаковое для всех соединений: $k_{BCS} = 3$ [436], что близко к рассчитанной величине.

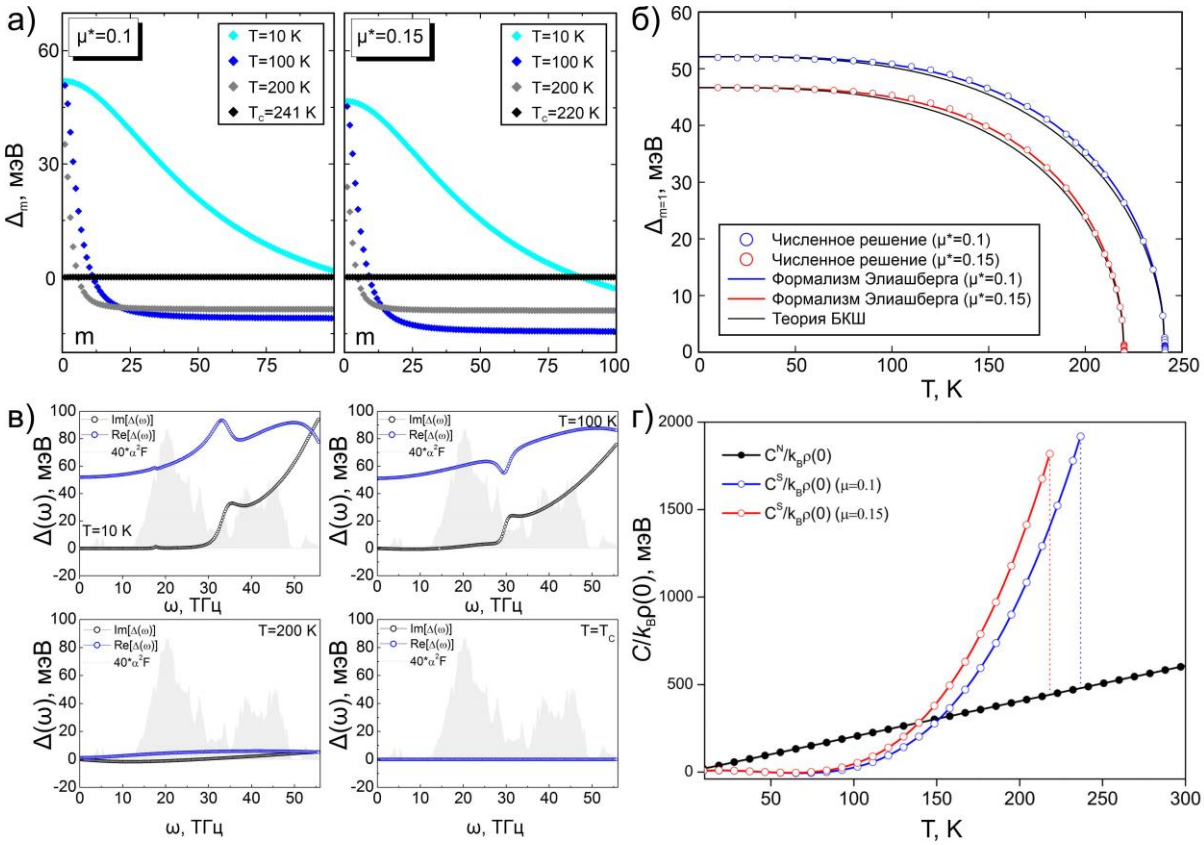


Рис. 5-6. а) Параметр порядка сверхпроводимости на мнимой оси для ряда температур, рассчитанный при μ^* равной 0,1 и 0,15; б) температурная зависимость максимального значения параметра порядка. Линии получены с использованием уравнения (5-1); в) параметр порядка на действительной оси для $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} при 100 ГПа для температуры 10, 100, 200 и 241 K ($\mu^* = 0{,}1$). Спектральные функции Элиашберга добавлены на фоне для сравнения (сорокакратное увеличение сделано для большей наглядности); г) рассчитанная теплоёмкость сверхпроводящего (C^S) и обычного (C^N) состояний, как функция температуры.

Большие значения коэффициента перенормировки волновой функции (Z) связаны с очень сильным электрон-фононным взаимодействием. Функция параметра порядка на реальной оси для выбранных значений температуры

представлена на Рис. 5-6в. Следует отметить, что функция принимает комплексные значения, однако только действительная часть является ненулевой для низких значений частоты, что означает бесконечное время жизни куперовских пар [436]. Для более высоких частот большую роль играют демпирующие эффекты, связанные с излучением и поглощением фононов. Сложные зависимости $Re[\Delta(\omega)]$ и $Im[\Delta(\omega)]$ для более высоких частот связаны с формой самой функции Элиашберга, которая изображена на Рис. 5-6в. И действительная и мнимая части приближаются к нулю при критической температуре, что связано с исчезновением сверхпроводимости. С физической точки зрения наиболее важным является значение, соответствующее нулевой частоте, поскольку оно определяет сверхпроводящую энергетическую щель и позволяет рассчитать значение отношения $R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$ (где $\Delta(0) = Re[\Delta(\omega = 0)]_{T=T_0}$), которое является универсальной постоянной теории БКШ, равной 3,53.

Табл. 5-3. Параметры сверхпроводящего состояния $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} при 100 ГПа. Здесь T_0 = 10 K (начальная температура, ниже этой температуры численное решения является нестабильным), m_e – эффективная масса электронов, m_e^* – перенормированная масса электрона, γ – постоянная Зоммерфельда.

Параметр	μ* = 0.1	μ* = 0.15
T_C, K	241.2	220.0
$\Delta_{m=1}(T_0)$, мэВ	52.0	46.7
$m_e^*(T_C)$	$3.63m_e$	$3.73m_e$
$H_C(T_0)$, T	71	64.5
$\Delta C/T_C$, мДж/моль·K^2	32.9	32.9
γ, мДж/моль·K^2	11.1	11.0
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5.0	4.9

Разница свободной энергии между сверхпроводящим и нормальным состояниями была рассчитана с использованием следующего уравнения [269]:

$$\Delta F = -2\pi k_B T N_f \sum_{m=1}^{M} \left(\sqrt{\omega^2 + \Delta_m^2} - |\omega_m|\right) \cdot \left(Z_m^S - Z_m^N \frac{|\omega_m|}{\sqrt{\omega^2 + \Delta_m^2}}\right), \qquad (5\text{-}2)$$

где Z^S и Z^N коэффициенты перенормировки волновой функции для сверхпроводящего и нормального состояний, соответственно, $N_f = \rho(0)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми.

В результате максимальное значение сверхпроводящей щели было определено равным 52 мэВ (см. Табл. 5-3), что превышает значение для H_3S, где $\Delta_{m=1}(T_0)$ = 43 мэВ [437]. Тем не менее, полученные значения для ThH_{10} ниже, чем теоретически предсказанные для LaH_{10} [175], YH_{10} [175] и MgH_6 [438]. Критическое магнитное поле было определено с помощью выражения $H_c = \sqrt{8\pi(-\Delta F)}$ и равно 64-71 Т, что близко к экспериментальным значениям для гидрида серы H_3S при 150 ГПа (H_C ~ 60-80 Т) [19], но намного выше, чем для MgB_2 (8 Т). Скачок удельной теплоёмкости при сверхпроводящем переходе был рассчитан с помощью формулы $\Delta C(T) = -T \cdot d^2\,\Delta F/dT^2$ и равен 7,93 Дж/моль·К (см. Рис. 5-6г).

Для $P2_1/c$-ThH_7 при 100 ГПа, постоянная ЭФВ оказалась более низкой, по сравнению с декагидридом тория, равная 0,84, что приводит к более низкой (но всё еще высокой) T_C в диапазоне 43-61 К (см. Табл. 5-2). В тоже время, $R\bar{3}m$-ThH_3 не может рассматриваться в качестве сверхпроводника из-за очень низкой постоянной ЭФВ (λ = 0,11), приводящей к T_C близкой к 0 К (см. Табл. 5-2). Рассчитанная T_C для соединения низкого давления $Immm$-Th_3H_{10} равна 4 К и также вызвана слабым ЭФВ (λ = 0,48, ω_{log} = 380 К, см. Табл. 5-2). $I4/mmm$-ThH_4 показывает низкую T_C ~ 3 К в связи со слабой постоянной ЭФВ, λ = 0,36.

Важно отметить, что атомы металлов в предсказанных ВТСП гидридах лантана и иттрия (LaH_{10} и YH_{10}) [175], актиния (AcH_{10}) [28], скандия (ScH_9) [173], и тория (ThH_{10}) [27] содержат практически незаполненные *d*- и *f*-оболочки. А именно, Sc, Y, La, Ac являются d^1-элементами, близкими соседями d^0-элементов, например, Mg (MgH_6) [220], Ca (CaH_6) [170]. Теперь видно, что d^2-элемент (Th) образует подобный содалиту кубический кристалл ThH_{10} и имеет высокую T_C ~ 241 К. Эти данные позволяют сформулировать правило, что d^1, d^2-металлы также как d^0-металлы из II группы ПСХЭ с минимальным числом *f*-

электронов будут наиболее перспективными кандидатами для получения на их основе высокотемпературных сверхпроводников (см. Главу 7).

5.2.4. Зависимость от давления

Так как $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} стабилен в широком диапазоне давлений (см. Рис. 5-4), для него были определены основные параметры, отвечающие за сверхпроводящие свойства, в зависимости от давления (см. Рис. 5-7). Была рассчитана спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ для давлений 100, 200 и 300 ГПа (см. Рис. 5-7а). Видно, что увеличение давления приводит к смещению спектра в высокочастотную область. Постоянная ЭФВ уменьшается с давлением, в то время как $\omega_{\log}$ увеличивается, как видно из Рис. 5-7б. Используя полученные данные, были рассчитаны параметры сверхпроводящего состояния декагидрида тория при давлениях 100, 200 и 300 ГПа, представленные в Табл. 5-4.

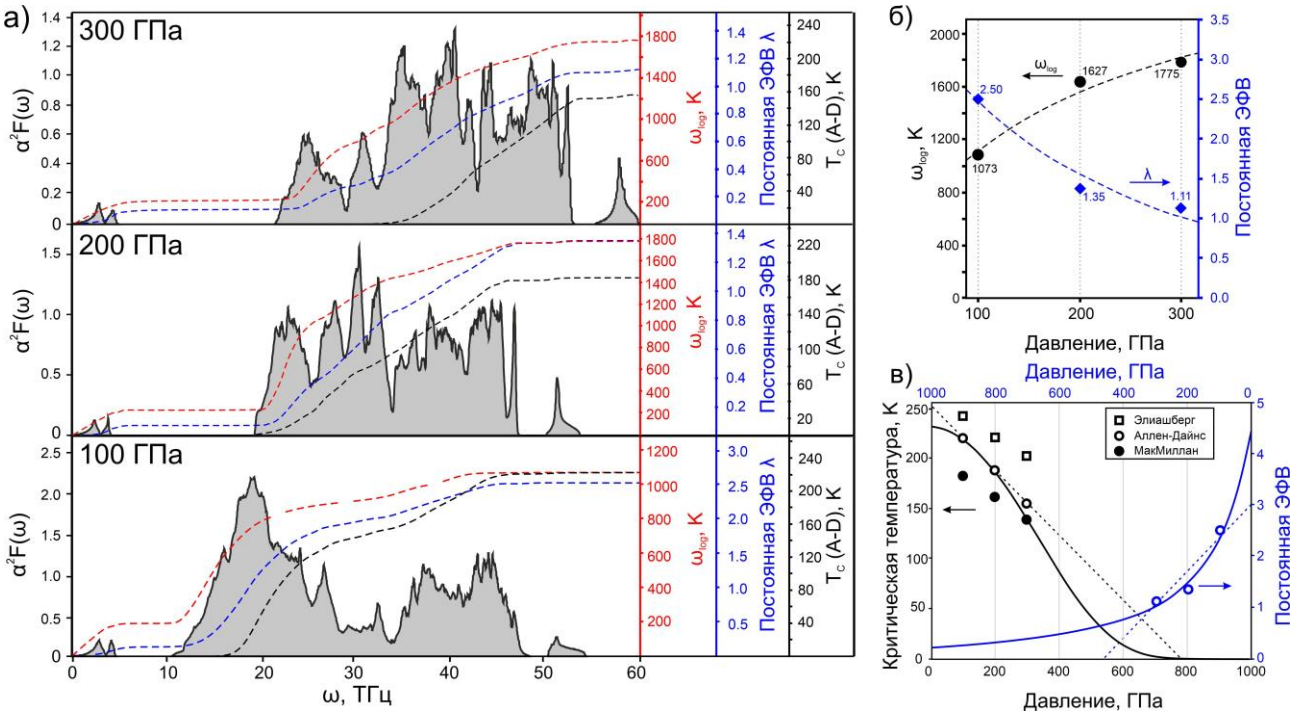


Рис. 5-7. а) Спектральные функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$, рассчитанные для декагидрида тория при давлениях 100, 200 и 300 ГПа; б) ω_{log} и постоянная ЭФВ как функции давления; в) T_C ThH_{10} и λ в зависимости от давления. Точки – рассчитанные данные, линия – аналитическое выражение.

Табл. 5-4. Параметры сверхпроводящего состояния $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} для давлений в диапазоне 100-300 ГПа, рассчитанные с использованием $\mu^* = 0.1$ (0.15). Все расчёты выполнены в рамках формализма Элиашберга (см. Главу 2).

Параметры	$Fm\bar{3}m$-ThH_{10}		
	100 ГПа	200 ГПа	300 ГПа
λ	2,50	1,35	1,11
ω_{log}, K	1073,1	1627,1	1775,3
T_C, K	241 (220)	225 (197)	201 (174)
$\Delta(0)$, мэВ	52 (47)	42 (36)	38 (32)
$H_C(0)$, Т	71 (65)	51 (44)	39 (33)
γ, мДж/моль·K^2	11	6,4	5,2

Также была построена зависимость T_C и постоянной ЭФВ от давления (см. Рис. 5-7в). Видно, что зависимость T_C от давления является монотонной и нелинейной (см. Рис. 5-7в), и может быть описана аналитическим уравнением следующего вида $-ln\left(\frac{T_C}{\omega_{log}}\right) = Cv^{-\varphi}$, где C и φ – константы, рассчитанные для непереходных металлов ($C > 0$, φ = 2,5±0,6) [439,440]. Зависимость постоянной ЭФВ от давления может быть описана аналитическим выражением $\lambda(P) = 0{,}1066 \cdot \frac{Cv^{-\varphi}+10{,}22}{Cv^{-\varphi}-1{,}291}$, которая также уменьшается нелинейно с давлением. Эти результаты могут быть проанализированы с помощью хорошо известной эмпирической формулой для НТСП, представленной выше [439,440]. Аналитическое выражение показывает, что в случае, если декагидрид тория будет стабильным при 0 ГПа, его T_C = 240 K, см. черную кривую на Рис. 5-7в.

Важно отметить, что теоретически предсказанный декагидрид лантана [175], имеющий такой же структурный тип, что и ThH_{10} был синтезирован экспериментально [20–22]. Однако экспериментальное давление синтеза оказалось намного ниже предсказанного (170 ГПа против предсказанного давления 250 ГПа). Таким образом, возможно, ThH_{10} можно будет также синтезировать при более низких давлениях, чем предсказанные, т.е. ниже 100 ГПа.

5.3. Экспериментальный синтез высших гидридов тория

Ранее в данной главе было показано, что декагидрид тория может быть стабильным при давлениях от 80 ГПа и иметь температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_C ~240 K с верхним критическим полем H_C = 71 T, что делает этот материал уникальным по сравнению с ранее изученными высшими гидридами металлов под давлением.

Теоретическое предсказание и исследование сверхпроводящих свойств высших гидридов тория (см. раздел 5.2) было продолжено экспериментальным синтезом декагидрида тория, как потенциального ВТСП. Синтез проводился путём лазерного нагрева (вспышки от 200 до 500 мс) металлического образца в порошке из аминоборана в соответствии со следующей реакцией $\frac{5}{3}NH_3BH_3 + Th \rightarrow \frac{5}{3}cBN + ThH_{10}$. В данном случае водород получался посредством диссоциации аминоборана, что приводило к мгновенному образованию высших гидридов тория.

В ходе проведённого исследования сотрудниками Института Кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН к.ф.-м.н. Трояном И.А. и к.ф.-м.н. Ивановой А.Г., а также аспирантом Сколтеха Семенком Д.В. были синтезированы все ранее предсказанные гидриды тория (см. раздел 5.2) и измерены их уравнения состояния. Для полученного декагидрида тория были проведены измерения T_C. Результаты опубликованы в работе [30].

5.3.1. Детали эксперимента

Для проведения экспериментальных исследований были загружены три алмазные камеры высокого давления. Диаметр рабочей поверхности алмазных наковален был равен 280 мкм, скошенной под углом 8,5° к кюлете, размером 50 мкм. Данные о загруженных алмазных ячейках приведены в Табл. 5-5.

Дифрактограммы всех образцов в алмазных камерах снимались на линии синхротронного излучения ID-27, Европейского фонда синхротронного излучения (Гренобль, Франция) с использованием сфокусированного

(1,7 × 2,3 мкм) монохроматического рентгеновского луча с энергией 33 эВ (λ = 0,3738 Å) и детектора площади Перкина-Эльмера (Perkin-Elmer), расположенного на расстоянии 364,12 мм от образца. Время выдержки составляло 30–100 с. Для калибровки расстояния был использован стандарт CeO_2. Данные рентгеновской дифракции анализировали с помощью программного пакета Dioptas (версия 0,4) [441]. Полный анализ профиля дифракционных картин, а также расчёт параметров элементарной ячейки был выполнен методом ЛеБеля (Le Bail) [442] в программе JANA2006 [443].

Табл. 5-5. Экспериментальные параметры использованных алмазных наковален высокого давления. Диаметр кюлеты во всех случаях был равен 50 мкм, толщина гаскеты 12 мкм

№ ячейки	Исходное давление, ГПа	Гаскета	Размер образца, мкм	Состав/загрузка
M1	101	MgO/эпоксидная смола	30	Th/BH_3NH_3 + Au/Ta (электроды*)
M2	98	W	30	Th/BH_3NH_3
M3	93	W	10	Th/BH_3NH_3

*Толщина напылённых слоёв Ta и Au составляла 70 и 30 нм соответственно.

Нагрев образцов проводился импульсами инфракрасного лазера с длиной волны λ = 1 мкм (Nd:YAG), с мощностью 18-35 Вт и длительностью 300-500 мс. Измерения температуры проводились с использованием кривой затухания излучения абсолютно чёрного тела по формулам Планка и Вино в системе лазерного нагрева линии синхротронного излучения ID-27 ESRF. Точное положение места нагрева определялось по оптической вспышке нагретого материала и детектировалось CCD камерой. Приложенное давление измерялось по положению края спектра комбинационного рассеяния алмаза [444] с использованием спектрометра Acton SP2500 с форматом записи на CCD камеру PIXIS:100. Отсутствие рефлексов от соединений B-N-H на дифрактограммах объясняется их аморфной структурой и слабой рассеивающей способностью легких атомов.

Для измерения сверхпроводящих свойств была приготовлена алмазная камера высокого давления с центральной кюлетой 50 мкм, расширяющейся до 300 мкм при угле раствора 8,5°. Четыре электрода из тантала толщиной ~200 мкм с позолотой толщиной ~80 мкм были нанесены на алмазную наковальню. Для изоляции контактов была использована композитная гаскета, состоящая из вольфрамового кольца и вставки из эпоксидной смеси.

5.3.2. Синтез и определение кристаллической структуры тетрагидрида тория

Дифрактограмма исходного образца M2 при давлении 88 ГПа (описание образцов приведено в Табл. 5-5), изображённая на Рис. 17 Приложения, соответствует *I*4/*mmm*-Th с параметрами решётки a = 2,903(1) Å, c = 4,421(1) Å. Экспериментальная фотография образца M2, нагретого в одной точке двумя лазерными импульсами, длительностью 0,3 с до 1800 K (мощность лазера 18 Вт) показана на Рис. 5-8а. Важно отметить, что форма образца после нагрева не изменилась, в то время как оптическая вспышка и изменение морфологии поверхности наблюдались через микроскоп. Появление пятнистых порошковых дифракционных колец после нагревания образца указывает на плавление и перекристаллизацию с последующим образованием относительно крупных кристаллитов нового соединения. Измерение давления внутри алмазной камеры посредством спектра комбинационного рассеяния на алмазе показало давления равное 88 ГПа, что на 10 ГПа ниже исходного давления в камере (см. Табл. 5-5). В результате была получена смесь низших гидридов тория, содержащая три соединения: $P321$ -ThH_4 (a = 5,500(1) Å, c = 3,290(1) Å, V = 86,18(3) Å^3) [27], исходный bct -Th (a = 3,042(1) Å, c = 4,394(2) Å, V = 40,67(1) Å^3) и еще один гидрид *I*4/*mmm*-ThH_4 (a = 3,058(1) Å, c = 6,120(1) Å, V = 57,23(2) Å^3, Z = 2).

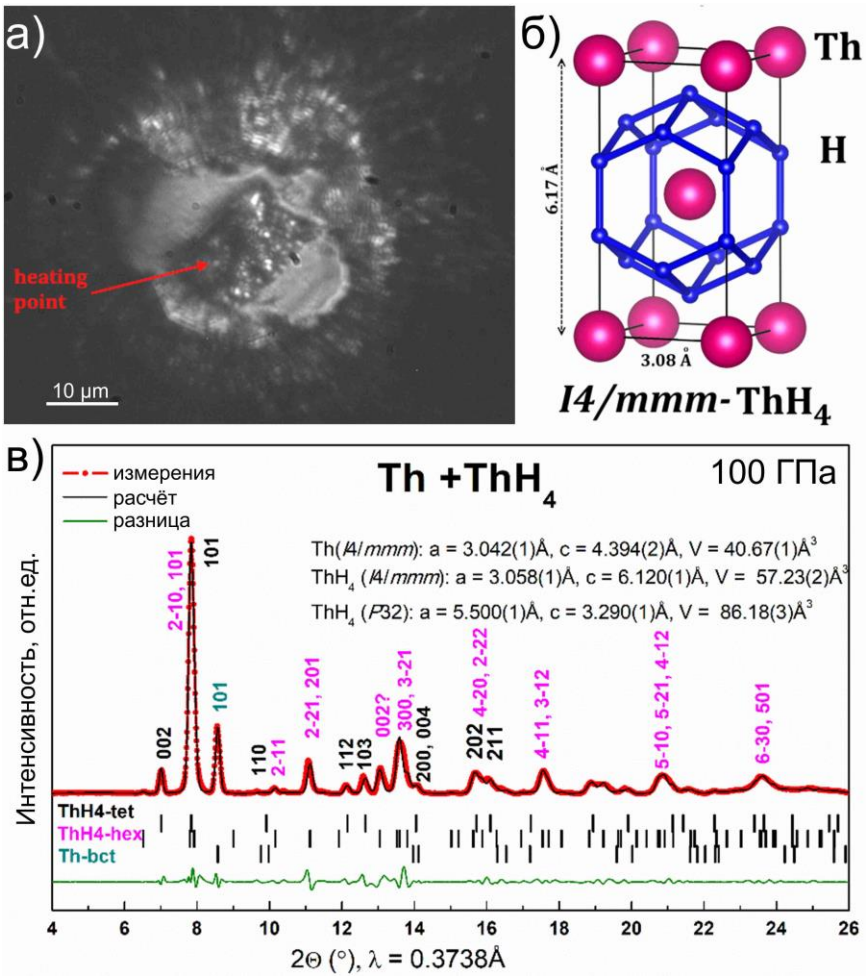


Рис. 5-8. а) Фотография образца M2 после нагрева при давлении 88 ГПа. Точка нагрева показана стрелкой; б) кристаллическая структура *I*4/*mmm*-ThH_4 при давлении 90 ГПа; в) уточнение ЛеБеля (Le Bail refinement) для *I*4/*mmm*-ThH_4, $P321$-ThH_4 и bct-Th с экспериментально определёнными параметрами решётки при давлении 88 ГПа. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – уточнённая модель, зелёная – разница.

$P321$ -ThH_4 имеет тригональную структуру с двумя симметрично неэквивалентными атомами тория в позициях Уайкоффа (Wyckoff) *1b* и *2d*. Каждый атом тория координирован пятнадцатью атомами водорода. *I*4/*mmm*-ThH_4 является новым соединением, в котором каждый атом тория координирован восемнадцатью атомами водорода, образующими каркасную H_{18} структуру, см. Рис. 5-8б. Дифрактограмма синтезированной многофазной системы изображёна на Рис. 5-8в. Данные о кристаллической структуре новых синтезированных соединений приведены в Табл. 15 (см. Приложение).

После первого нагрева образца M2, давление в алмазной камере было повышено до 152 ГПа с последующим нагревом до ~1400 K (5 лазерных импульсов длительностью 0.3 с и мощностью импульса 50 Вт). После нагрева давление в образце упало до 148 ГПа.

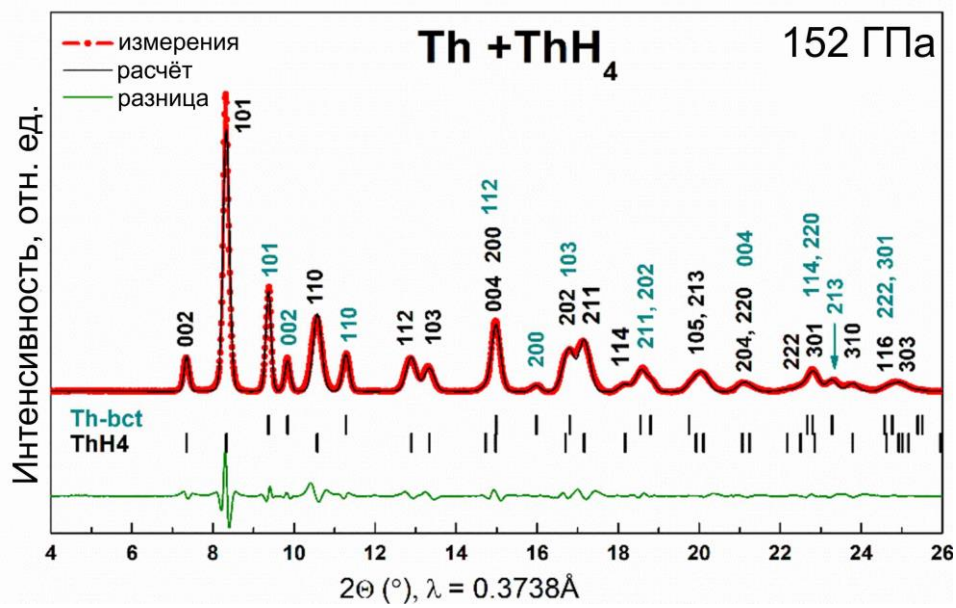


Рис. 5-9. Уточнение ЛеБеля (Le Bail refinement) структуры *bct*-Th и *I*4/*mmm*-ThH_4 при 152 ГПа в образце M2 после второго нагрева. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – уточнённая модель, зелёная – разница.

Результатом второго нагрева стало присутствие только металлического тория и тетрагидрида *I*4/*mmm*-ThH_4, как можно видеть из дифрактограммы, изображённой на Рис. 5-9. Следует отметить, что кристаллическая структура *I*4/*mmm*-ThH_4 и область стабильности были предсказаны ранее в нашей работе [27] (см. раздел 5.2), что отлично согласуется с результатами эксперимента. Измерения, проведенные в нескольких точках образца, показали присутствие только ThH_4 с небольшим количеством *bcc*-W из гаскеты (см. Рис. 18 в Приложении). Экспериментальные параметры решётки приведены в Табл. 5-6. Таким образом, результатом увеличения давления и дополнительного нагрева является фазовый переход *P*321 → *I*4/*mmm*, который указывает на высокую стабильность тетрагидрида тория.

Табл. 5-6. Экспериментальные параметры решётки *I*4/*mmm*-ThH_4.

Давление, ГПа	a, Å	c, Å	V, Å^3	V_{DFT}, Å^3
172	2,84(1)	5,82(1)	46,98(2)	46,63
168	2,85(1)	5,83(1)	47,44(2)	46,96
161	2,85(2)	5,84(2)	48,2(2)	47,22
152	2,88(1)	5,87(1)	48,60(2)	47,82
139	2,96(1)	5,93(1)	51,90(3)	48,56
104	3,02(1)	6,00 (1)	54,71(1)	52,78
86	3,06(1)	6,07(1)	56,98(2)	54,96

5.3.3. Синтез и кристаллическая структура *P*6$_3$/*mmc*-ThH_9

Из-за того, что при предыдущем нагреве не было получено новых высших гидридов тория, был проведен еще один дополнительный лазерный нагрев образца M2 при давлении 152 ГПа с применением 4х лазерных импульсов длительностью 0,3 с каждый и мощностью 60 Вт, что привело к нагреванию образца до ~2000 K при каждом импульсе. После многократного нагрева форма образца M2 осталась неизменной, т.к. точка плавления металлического тория (2028 K) не была достигнута и область образования гидридов тория остаётся хорошо локализованной внутри алмазной камеры.

Измеренные дифрактограммы образца M2 после нагрева показывают стремительное образование нового соединения в тех точках, где ранее наблюдался только тетрагидрид *I*4/*mmm*-ThH_4 (см. Рис. 5-10а). Новые рефлексы были отнесены к ранее неизвестному высшему гидриду тория с гексагональной структурой – *P*6$_3$/*mmc*-ThH_9, которое может образоваться посредством реакции $ThH_4 + 2.5H_2 \rightarrow ThH_9$. Данные о кристаллической структуре *P*6$_3$/*mmc*-ThH_9 приведены в Табл. 15 (см. Приложение). Экспериментально измеренные параметры решётки приведены в Табл. 5-7. Атомы тория занимают позицию Уайкоффа (Wyckoff) *2d* с координатами (1/3, 2/3, 3/4) в гексагональной решётке. Атомы водорода образуют каркас H_{28} вокруг каждого атома тория с расстоянием Th-H от 2,11 до 2,18 Å. Одновременно с образованием этого соединения наблюдается уширение и ассиметризация пиков ThH_4, что связано с еще одним фазовым переходом *I*4/*mmm*→*Fmmm*-ThH_4 (см. Рис. 5-10б). Эта ромбическая полиморфная модификация ThH_4 изоэнергетична *I*4/*mmm*-ThH_4 при данном

давлении и имеет более низкую энтальпию образования при меньших давлениях. Уточнение структуры по методу Ритвельда приведено на Рис. 23 в Приложении.

Табл. 5-7. Экспериментальные параметры решётки *P*6$_3$/*mmc*-ThH_9.

Давление, ГПа	a, Å	c, Å	V, Å^3	V_{DFT}, Å^3
172	3,678(1)	5,475(3)	64,14(3)	63,61
168	3,687(1)	5,487(3)	64,62(3)	64,25
161	3,706(2)	5,522(3)	65,70(8)	64,59
152	3,713(1)	5,541(3)	66,20(3)	65,32
139	3,809(1)	5,683(5)	71,39(5)	66,42
104	3,810(1)	5,820(1)	73,17(2)	70,78
86	3,878(1)	5,875(3)	76,51(3)	72,24

Для дальнейшего синтеза высших гидридов тория давление в алмазной ячейке высокого давления было увеличено до 168 ГПа и произведён еще один лазерный нагрев двумя импульсами, длительностью 0,5 с каждый, мощностью 65 Вт, что привело к нагреву до 2100 K при каждом импульсе. Измерение давления в камере показало увеличение давления на ~4 ГПа. Анализ дифрактограммы показал отсутствие каких-либо других гидридов тория, отличных от ThH_9 и ThH_4 (см. Рис. 5-10в,г). Кроме того, каждый последующий нагрев приводит к увеличению количества ThH_9 в образце по сравнению с ThH_4, см. Рис. 5-10в, г. Таким образом, после многократного лазерного нагрева был получен преимущественно монофазный образец ThH_9. Полученное соединение ThH_9 является структурным аналогом ранее предсказанного *P*6$_3$/*mmc*-UH_9 [26]. Наименьшие расстояния H-H в ThH_9 короче, чем в UH_9 и равны 1,123 Å (100 ГПа) и 1,099 Å (150 ГПа), по сравнению с 1,144 Å (100 ГПа) и 1,127 Å (150 ГПа) у UH_9 [26].

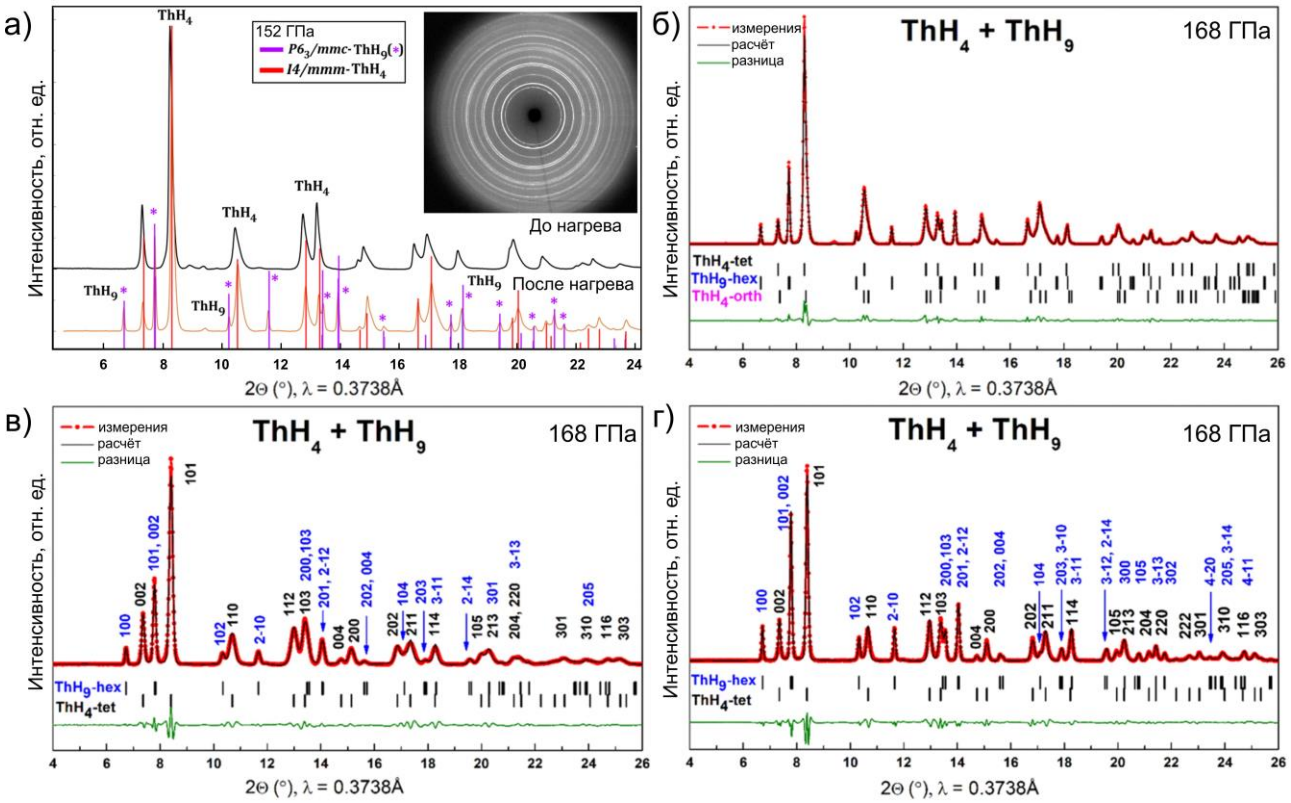


Рис. 5-10. а) Сравнение дифрактограмм образца M2 при давлении 152 ГПа до и после нагрева. Новые пики обозначены звездочками (*), которые соответствуют образованию нового соединения ThH_9. Вставка показывает экспериментальное изображение, полученное при длине волны 0,3738 Å. Уточнение ЛеБеля (Le Bail) для $P6_3/mmc$-ThH_9 и ThH_4 при б) 152 ГПа и после в) третьего и г) четвертого нагревов при 168 ГПа. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – уточнённая модель, зелёная – разница.

5.3.4. Стабильность и физические свойства $P6_3/mmc$-ThH_9

Как отмечалось ранее, кристаллическая структура $P6_3/mmc$-ThH_9 аналогична структуре недавно предсказанного $P6_3/mmc$-UH_9 [26] и синтезированного гидрида церия CeH_9 [227,445], что является следствием схожести электронной структуры атомов U ($5f^3 6d^1$), Ce ($4f^1 5d^1$) и Th ($6d^2$), что также должно отразиться на его физических свойствах.

Вследствие того, что гидрид $P6_3/mmc$-ThH_9 был предсказан в нашем предыдущем исследовании [27] в качестве термодинамически метастабильного соединения, его физические свойства не были детально исследованы, т.к. акцент делался на термодинамически стабильные соединения при 0 K [27]. Принимая во

внимание успешный экспериментальный синтез ThH_9, теоретически была исследована стабильность данного соединения с учётом вклада энергии нулевых колебаний $U_{ZPE}(V,T) = \frac{1}{2}\int g\big(\omega(V)\big)\hbar\omega d\omega$, что привело к стабилизации этого соединения (см. Рис. 5-11а). Похожий эффект стабилизации посредством учёта энергии нулевых колебаний недавно был исследован на примере гидрида кальция *C2/m*-Ca_2H_5 [446].

Получено, что энергия нулевых колебаний играет важнейшую роль в стабилизации ThH_9 при давлениях выше 105 ГПа (см. Рис. 5-11а). Теоретически рассчитанный нижний предел давления стабилизации хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Исследования динамической стабильности ThH_9 при различных давлениях показали отсутствие мнимых фононных мод при давлениях от 100 до150 ГПа (см. Рис. 5-11г,д, Рис. 19 в Приложении), что также согласуется с полученными экспериментальными данными. При давлениях ниже 100 ГПа ThH_9 становится динамически нестабильным. В проведённых теоретических и экспериментальных исследованиях все гидриды тория являются металлическими при заданных условиях. Рассчитанная зонная структура при 150 ГПа показывает, что преобладающий вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносит водород (красный цвет на Рис. 5-11б).

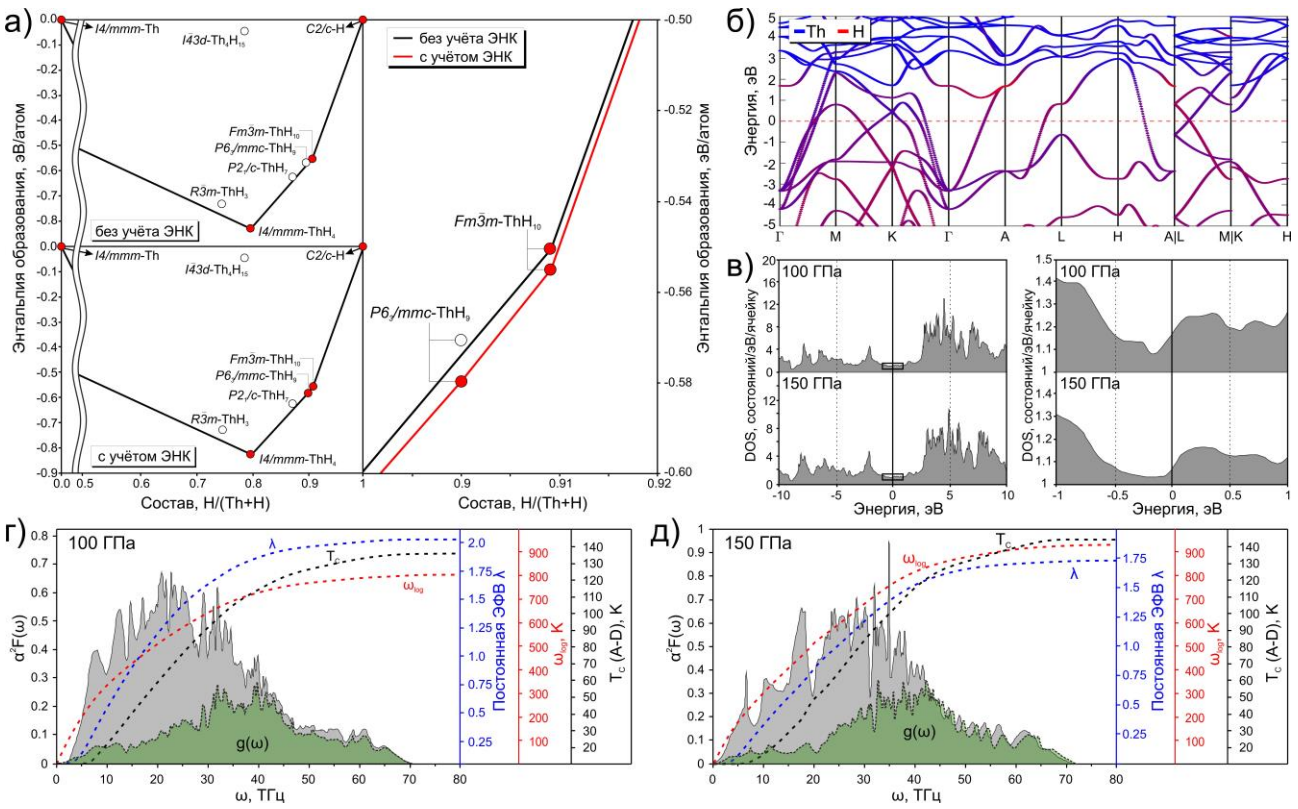


Рис. 5-11. а) (слева) Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы Th-H без учёта и с учётом вклада ЭНК при 150 ГПа. (справа) Увеличенная область фазовой диаграммы вблизи ThH_9 и ThH_{10}, показывающая эффект стабилизации ThH_9 посредством ЭНК; б) зонная структура $P6_3/mmc$-ThH_9 при 150 ГПа. Красным цветом показан вклад атомов водовода, синим – тория; в) плотность электронных состояний $P6_3/mmc$-ThH_9 (Z = 2) при 100 и 150 ГПа, рассчитанная в диапазоне энергий ±10 и ±1 эВ относительно уровня Ферми. Плотность фононных состояний (зеленый цвет, отн. ед.), спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (черный цвет) и интегральные параметры сверхпроводящего состояния $P6_3/mmc$-ThH_9 при г) 100 и д) 150 ГПа.

Для исследования сверхпроводящих свойств были рассчитаны спектральные функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ при давлениях 100 и 150 ГПа (см. Рис. 5-11г,д), которые позволяют рассчитать критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_C) и критическое магнитное поле (H_C). Расчёт таких интегральных характеристик сверхпроводящего состояния, как постоянная ЭФВ и логарифмическая частота (синий и красный цвета на Рис.

5-11г,д) показали, что при 150 ГПа λ = 1,73, а ω_{log} = 957 K, что позволяет рассчитать T_C = 145-161 K. Рассчитанные параметры сверхпроводящего состояния приведены в Табл. 5-8.

Табл. 5-8. Параметры сверхпроводящего состояния $P6_3/mmc$-ThH_9 при 100 и 150 ГПа, рассчитанные посредством решения уравнения Элиашберга (*E*) и формулы Аллена-Дайнса (A-D). γ – постоянная Зоммерфельда. Рассчитанные значения даны для μ^* равной 0,1 (0,15), β – изотопный коэффициент.

Параметры	$P6_3/mmc$-ThH_9	
	100 ГПа	150 ГПа
λ	2,15	1,73
ω_{log}, K	728	957
β	0,48 (0,47)	0,48 (0,47)
T_C (A-D), K	138 (118)	145 (123)
T_C (E), K	156 (142)	161 (145)
T_C (E, ThD_9), K	112 (102)	115 (105)
Δ(0), мэВ	35,2 (31,2)	33,9 (29,6)
$\mu_0 H_C(0)$, T	41 (37)	37 (33)
$\Delta C/T_C$, мДж/моль·K^2	25,8	19,9 (19,3)
γ, мДж/моль·K^2	8,69	7,52
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5,24 (5,11)	4,89 (4,74)

Оценка критического магнитного поля показала, что при 150 ГПа, оно равно $\mu_0 H_C(0) \sim 39$ T, при этом длина когерентности $\xi_{BCS} = 0.5\sqrt{h/\pi e H_C}$ составила 30 Å. Изотопный коэффициент равен 0,48 (μ^* = 0,1 с использованием формулы Аллена-Дайнса, см. Табл. 5-8) в гармоническом приближении при 150 ГПа. Таким образом, $T_C(ThD_9)$ оказалась равной 102-115 K. T_C для ThH_9 увеличивается с увеличением давления (dT_C/dP = + 0,06-0,1 K/ГПа), в то время как для $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10} наблюдается противоположная зависимость [27] (см. раздел 5.2).

5.3.5. Синтез гексагидрида тория

Разгрузка алмазной ячейки высокого давления М2 с 168 до 86 ГПа и до дальнейшего её разрушения (трещина на Рис. 5-12а) позволяет исследовать уравнения состояния *I*4/*mmm*-ThH_4 и *P*6$_3$/*mmc*-ThH_9, а также получить ранее

предсказанный гексагидрид тория $Cmc2_1$-ThH_6 [27], см. Рис. 5-12б. Уточнение ЛеБеля (Le Bail) приведено на Рис. 19 в Приложении.

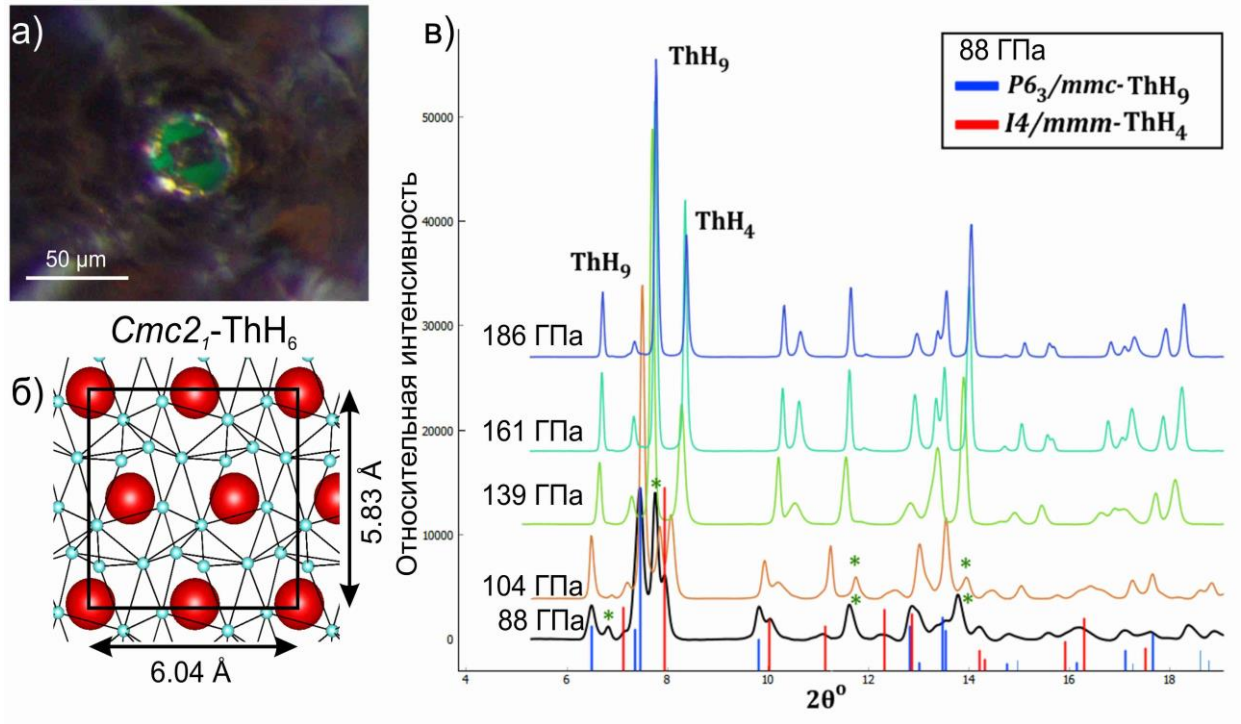


Рис. 5-12. а) Оптическое изображение образца M2 с треснутыми алмазными наковальнями, что привело к уменьшению давления до 30 ГПа. Зеленая зона – подсветка лазера с длиной волны 532 нм; б) кристаллическая структура $Cmc2_1$-ThH_6 при давлении 88 ГПа; с) дифрактограммы, снятые в процессе уменьшения давления от 104 до 88 ГПа в смеси ThH_4+ThH_9, где наблюдается появление новых продуктов реакции (обозначены звездочками) с соответствующими рефлексами ($2\theta^o$): 6,83; 7,77; 11,63; 12,68; 13,78 (при 88 ГПа).

Проведённые эксперименты подтверждают, что нижняя граница термодинамической стабильности ThH_9 равна ~105-110 ГПа, что идеально согласуется с расчётами DFT (см. Рис. 21 в Приложении). Расчёты фононных спектров $P6_3/mmc$-ThH_9 при давлениях от 100 до 120 ГПа (см. Рис. 22 в Приложении) показывают, что данное соединение динамически стабильно.

Измеренные дифрактограммы для образца M2 в процессе разгрузки от 104 до 86 ГПа (Рис. 5-12в) позволяют заключить, что ThH_9 участвует в следующей реакции, которая приводит к образованию гексагидрида тория:

$$\frac{2}{5}\mathrm{ThH_9} + \frac{3}{5}\mathrm{ThH_4} \rightarrow Cmc2_1\text{-}\mathrm{ThH_6}, \qquad \Delta\mathrm{H_0} = -0.075\ \mathrm{eV/f.u.}$$

5.3.6. Синтез ThH_{10}

Перейдем к рассмотрению результатов по синтезу декагидрида тория ThH_{10}, т.к. в настоящее время именно он обладает наименьшим давлением стабилизации и наибольшей T_C среди теоретически предсказанных высших гидридов металлов [176]. Для данного эксперимента была использована алмазная камера высокого давления М3 (описание образцов приведено в Табл. 5-5), в которой исходное давления было увеличено с 93 до 170 ГПа. Был произведён лазерный нагрев до температуры 1800 K посредством 4х импульсов, длительностью 0,3 с каждый, что привело к увеличению давления до 183 ГПа. Анализ измеренных дифрактограмм со сканированием по всей площади образца показал, что образец является монофазным и состоит только из $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} (см. Рис. 5-13а), который был нами предсказан ранее [27] (см. раздел 5.2). Следует отметить высокое качество полученных спектров несмотря на высокие давления. Уточнение ЛеБеля (Le Bail refinement) для $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10} при 183 ГПа изображено на Рис. 5-13б. Уточнение структуры по методу Ритвельда приведено на Рис. 23 в Приложении. Полученный спектр также состоит из рефлексов, относящихся к гаскете из-за относительно небольшого размера исследуемого образца и камеры ~ 20 мкм. Последовательное уменьшение давления с 183 до 85 ГПа позволило провести измерение уравнения состояния of $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} (см. Рис. 5-15) и определить давление, являющееся нижней границей стабильности.

Экспериментальные параметры решётки декагидрида тория приведены в Табл. 5-9. При давлении, близком к предсказанной нижней границе стабильности (85 ГПа [27]), наблюдается уширение и расщепление рефлексов, относящихся к ThH_{10}. Было также показано, что уменьшение давление приводит к фазовому превращению $Fm\bar{3}m \rightarrow Immm$-$ThH_{10}$ (см. Рис. 5-13в,г). Измеренные параметры решётки для $Immm$-ThH_{10} равны a = 5,304(2) Å, b = 3,287(1) Å, c = 3,647(2) Å, V = 74,03 Å^3. Основываясь на теоретических расчётах, данная полиморфная модификация ThH_{10} имеет близкую энтальпию образования к $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}, и

становится термодинамически более стабильной в эксперименте при давлениях меньше 100 ГПа. Дополнительный сигнал $2\theta = 7{,}455^{o}$ появляется вследствие разложения ThH_{10} на $P6_3/mmc$-ThH_9

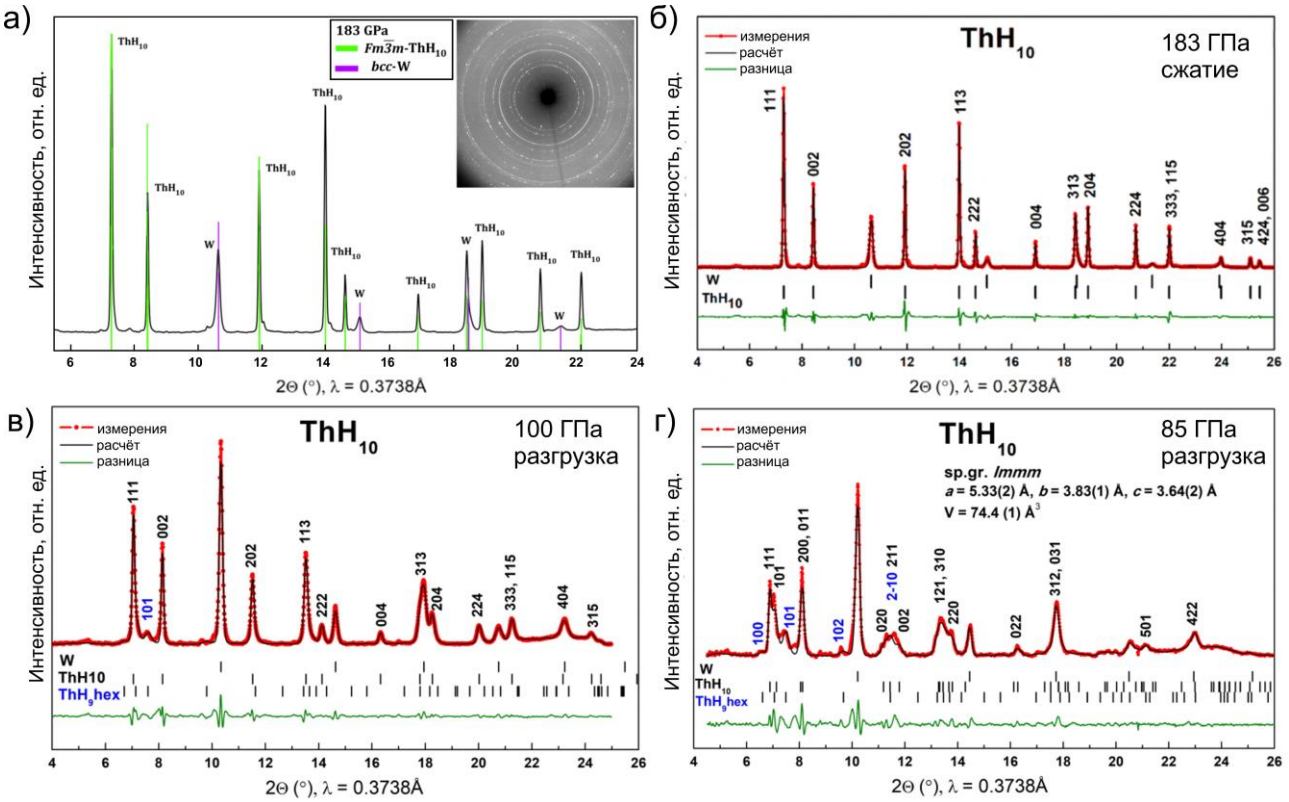


Рис. 5-13. а) Дифрактограмма образца М3 при давлении 183 ГПа на котором выдны рефлексы от $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} и вольфрамовой гаскеты (*bcc*-W); Уточнение ЛеБеля (Le Bail refinements) для $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} и *bcc*-W при давлениях б) 183 ГПа и в) 100 ГПа, а также при г) 85 ГПа после разложения $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} с фазовым переходом в *Immm*-ThH_{10}. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – уточнённая модель, зелёная – разница.

Полученный кубический декагидрид тория являлся основной целью данного экспериментального исследования, т.к. потенциально обладает сверхпроводимостью с $T_C = 241$ K [27] при 90-100 ГПа (см. раздел 5.2). Предсказанные давления стабилизации также находятся в согласии с расчётами фононных спектров и экспериментальными данными, которые показывают, что ThH_{10} является стабильным до ~85 ГПа (см. Рис. 22 в Приложении). ThH_{10} является структурным аналогом ранее предсказанных декагидридов ScH_{10} [173,447], YH_{10} [175], LaH_{10} [20–22] и AcH_{10} [28] (см. раздел 6.2).

Наименьшие длины связей H-H в приведённых материалах располагаются в следующей последовательности $d_{min}(AcH_{10}) < d_{min}(ThH_{10}) < d_{min}(LaH_{10})$ при 150 ГПа (1,07 <1,119 < 1,164 Å).

Табл. 5-9. Экспериментальные параметры решётки $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}

Давление, ГПа	a, Å	V, Å^3	V_{DFT}, Å^3
183	5,09(3)	131,84(5)	130,68
171	5,11(1)	133,52(5)	131,96
151	5,13(1)	135,11(7)	135,00
143	5,15(1)	136,99(2)	136,88
132	5,18(1)	139,24(5)	138,88
120	5,22(1)	141,82(7)	141,04
101	5,26(1)	145,92(1)	145,85
85	5,29(1)	148,00(1)	150,18

5.3.7. Измерение сверхпроводящих свойств ThH_9 и ThH_{10}

Образец металлического тория толщиной ~1 мкм был зажат между электродами и алмазной наковальней в отверстие гаскеты диаметром 20 мкм. После загрузки алмазной камеры давление было повышено до 179 ГПа. Нагрев образца производился импульсами инфракрасного лазера с длиной волны λ = 1 мкм (Nd:YAG), мощностью 35~40 Вт и длительностью 400 мс. После нагрева давление внутри алмазной камеры уменьшилось до 174 ГПа.

Зависимости удельного электрического сопротивления образцов нонагидрида и декагидрида тория внутри камеры высокого давления показаны на Рис. 5-14а,б. После измерений удельного сопротивления с образцов были сняты дифрактограммы для определения и уточнения кристаллической структуры образцов. Видно, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для ThH_9 равна 146 K при давлении 170 ГПа (Рис. 5-14б), что хорошо согласуется с предсказаниями, см. Табл. 5-8.

Зависимость сопротивления от температуры для синтезированного декагидрида тория изображена на Рис. 5-14а, где T_C = 159 K. Теоретические расчёты критической температуры при давлении 200 ГПа для декагидрида тория дают значения в диапазоне 150–183 K с использованием формулы Аллена-Дайнса и μ^* = 0,1–0,15. Линейная экстраполяция на более низкие давления в

174 ГПа даёт значение T_C в диапазоне 160-193 K. Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что значение кулоновского псевдопотенциала в ThH_{10} должно быть больше, чем общепринятая величина 0,15.

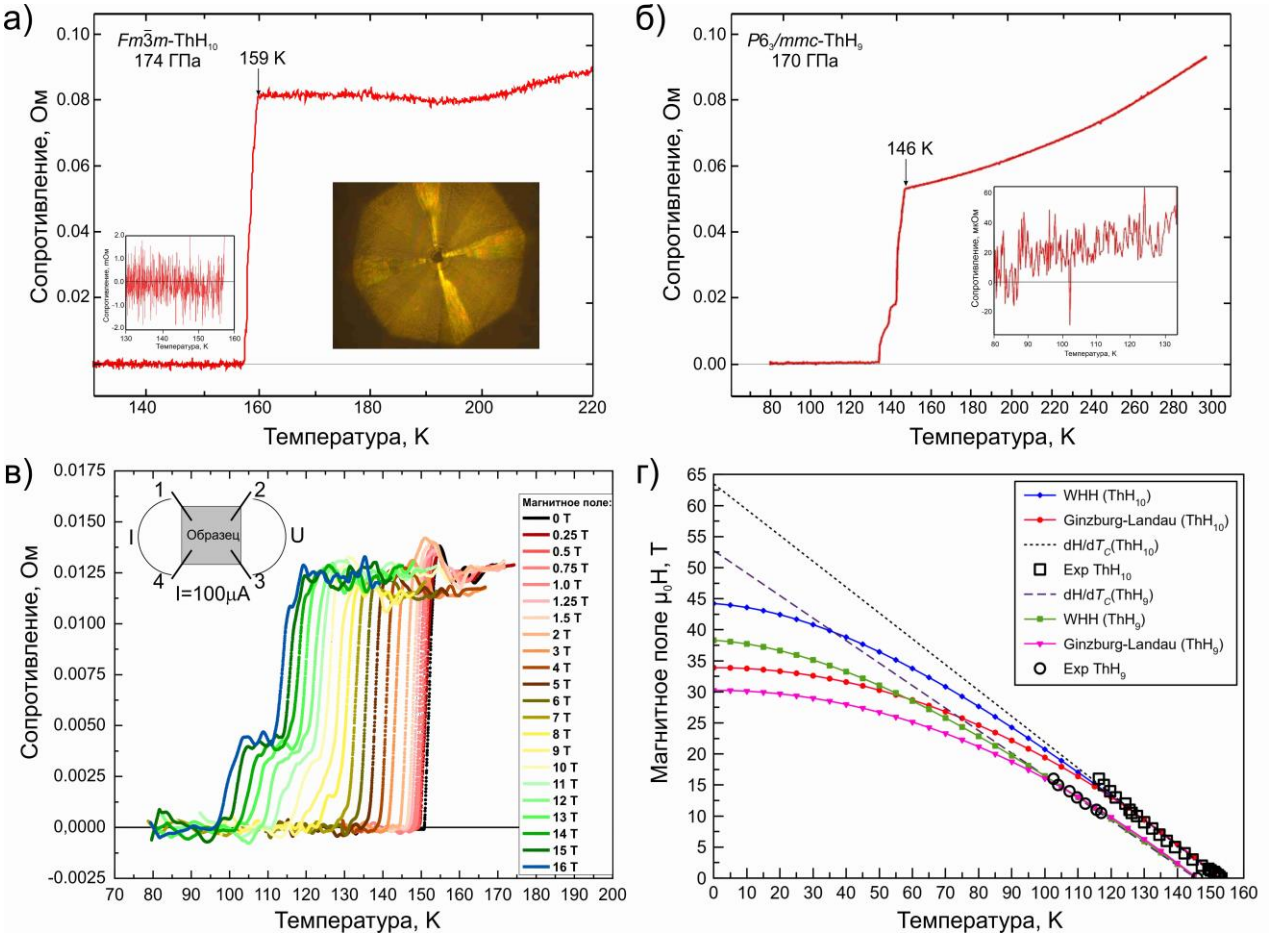


Рис. 5-14. Измерения зависимости удельного электрического сопротивления от температуры в образцах а) $P6_3/mmc$-ThH_9 и б) $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}, полученных из смеси $Th+NH_3BH_3$. Сопротивление измерялось четырёхконтактным методом, где напылённые электроды касались образца. Вставки показывают область сопротивления вблизи нуля; в) зависимость удельного сопротивления от температуры для внешних магнитных полей 0-16 T при 170 ГПа; г) зависимость критической температуры от внешнего магнитного поля для ThH_{10} и ThH_9.

Сверхпроводящий характер синтезированных соединений был подтверждён измерением зависимости критической температуры от внешнего магнитного поля в диапазоне 0-16 T. Из Рис. 5-14в видно, что приложенное магнитное поле $\mu_0 H$ = 4 T уменьшает температуру сверхпроводящего перехода

на 10 K. Начиная с полей 8 T начинает появляться ступень на измеренной зависимости, Рис. 5-14в. Эта ступень хорошо объясняется присутствием фазы ThH_9 в основном соединении ThH_{10} в качестве примеси [30], которая имеет меньшее значение H_C и $|dH/dT_C|$ = 0,36 T/K. Этот переход не проявляется при меньших магнитных полях вследствие схожих сверхпроводящих характеристик обоих соединений [448].

Экстраполяция зависимости верхнего критического магнитного поля от температуры $\mu_0 H_{C2}(T)$ линейной функцией (пунктирная линии на Рис. 5-14г) позволяет получить значения 64 и 53 T для *fcc*-ThH_{10} и *hcp*-ThH_9 соответственно. Использование модели Вертхамера-Хельфанда-Хоэнберга (Werthamer-Helfand-Hohenberg, WHH model) [449] упрощённой Баумгартнером (Baumgartner) и др. [450] даёт значения 45 T (ThH_{10}) и 38 T (ThH_9) (Рис. 5-14г).

Табл. 5-10. Параметры сверхпроводящего состояния $P6_3/mmc$-ThH_9 при 100 и 150 ГПа и $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10} при 174 ГПа, рассчитанные посредством решения уравнения Элиашберга (E) и формулы Аллена-Дайнса (A-D). γ – постоянная Зоммерфельда. Рассчитанные значения даны для μ^* = 0,15, β – изотопный коэффициент.

Параметры	$P6_3/mmc$-ThH_9		$Fm\bar{3}m$-ThH_{10}
	100 ГПа	150 ГПа	174 ГПа
λ	2,15	1,73	1,75
ω_{log}, K	728	957	1520
β	0,47	0,47	0,46
T_C (A-D), K	118	123	160
T_C (E), K	142	145	160
T_C (E, $ThD_{9\text{-}10}$), K	102	105	116
$\Delta(0)$, мэВ	31,2	29,6	29,5
$\mu_0 H_C(0)$, T	37	33	38
$\Delta C/T_C$, мДж/моль·K^2	25,8	19,3	19,8
γ, мДж/моль·K^2	8,69	7,52	8,2
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5,11	4,74	4,3

Исследование ЭФВ в кубическом ThH_{10} при давлении 174 ГПа и μ^* = 0,15 позволило получить значения λ = 1,75, ω_{log} = 1520 K и T_C ~ 160 K, а величина

верхнего критического магнитного поля $\mu_0 H_{c2}(0)$ = 38 Т (см. Табл. 5-10), которое намного меньше парамагнитного предела Клогстона-Чандрасекара (Clogston-Chandrasekhar) $\Delta_0/\sqrt{2}$ (359 Т) [451]. Оценка средней скорости Ферми $V_F \sim 4.12\times10^5$ м/с позволяет рассчитать лондоновскую глубину проникновения магнитного поля $\lambda_L \sim 136$ нм, длину когерентности ξ_{BCS} = 29 нм и величину нижнего критического магнитного поля $\mu_0 H_{C1}$ = 0,024 Т. Критическая плотность тока ($J_C = en_eV_L$), рассчитанная по критерию Ландау для сверхтекучести [452] $V_L = min\frac{\varepsilon(p)}{p} \cong \frac{\Delta_0}{\hbar k_F}$ оказалась равной ~ $3{,}16\times10^8$ А/см^2, что намного больше, чем для гидрида серы H_3S [19]. Рассчитанный параметр Гинзбурга-Ландау [453] больше 46, что является стандартным значением для сверхпроводников II-типа.

5.3.8. Уравнения состояния синтезированных полигидридов тория

Как отмечалось ранее, для измерения уравнений состояния полученных высших гидридов тория при различных давлениях была проведена разгрузка алмазной камеры высокого давления М2 от 168 до 86 ГПа и далее до разрушения алмазов, что позволило получить уравнения состояния для $I4/mmm$-ThH_4, $Cmc2_1$-ThH_6 и $P6_3/mmc$-ThH_9 (см. Рис. 5-15). Разгрузка ячейки М1 (описание образцов приведено в Табл. 5-5) позволила измерить уравнение состояния для $Pnma$-ThH_4 при 25 ГПа (см. Рис. 20 в Приложении). Экспериментально измеренные уравнения состояния синтезированных полигидридов тория хорошо согласуются с предыдущими предсказаниями [27] (см. Рис. 5-4 и Рис. 5-15).

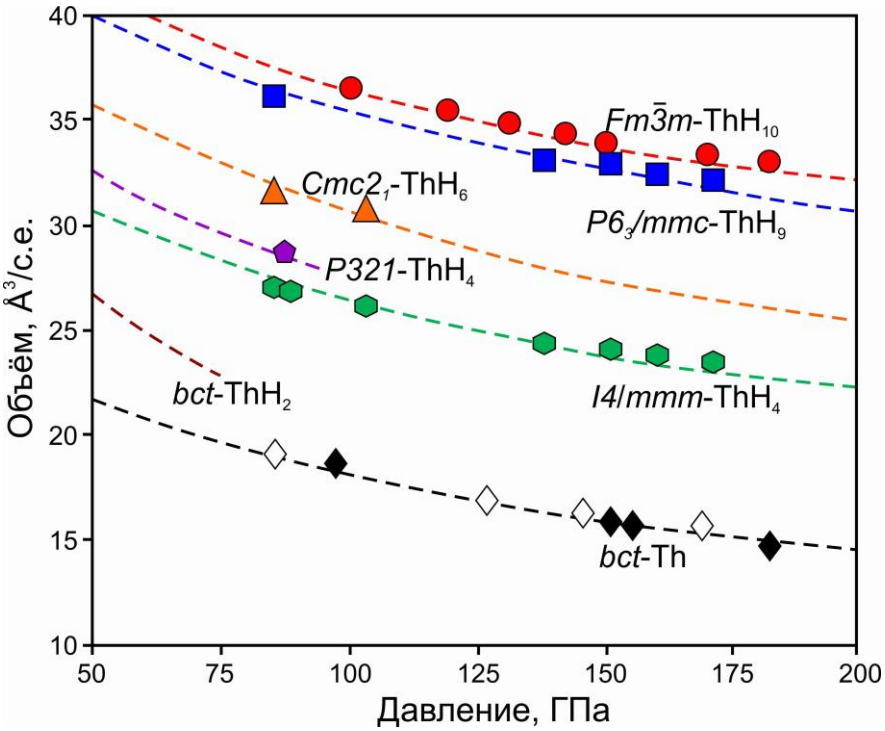


Рис. 5-15. Уравнения состояния для синтезированных полигидридов тория (закрашенные точки) в сравнении с теоретическими расчётами (линии) и сторонними исследованиями из работы [454] (выколотые точки).

5.3.9. Обсуждение

Принимая во внимание полученные теоретические данные о новых потенциальных ВТСП соединениях, было проведено сравнение предсказанных соединений с ранее известными (теоретически и экспериментально) ВТСП материалами. На Рис. 5-16 изображена карта распределения соединений, обладающих наибольшей критической температурой при наименьшем давлении. Полученные данные позволяют определить соединение с наилучшими свойствами (T_C, давление стабилизации). Основываясь на этих двух параметрах, наилучшими ВТСП являются $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ [455], ThH_{10}, LaH_{10} и YH_{10}. Ожидаемая критическая температура увеличивается с увеличением давления и (возможно) достигает максимума при 200-250 ГПа. Предположительно, интервал давлений от 100 до 250 ГПа является оптимальным для достижения T_C > 200 К в гидридах металлов.

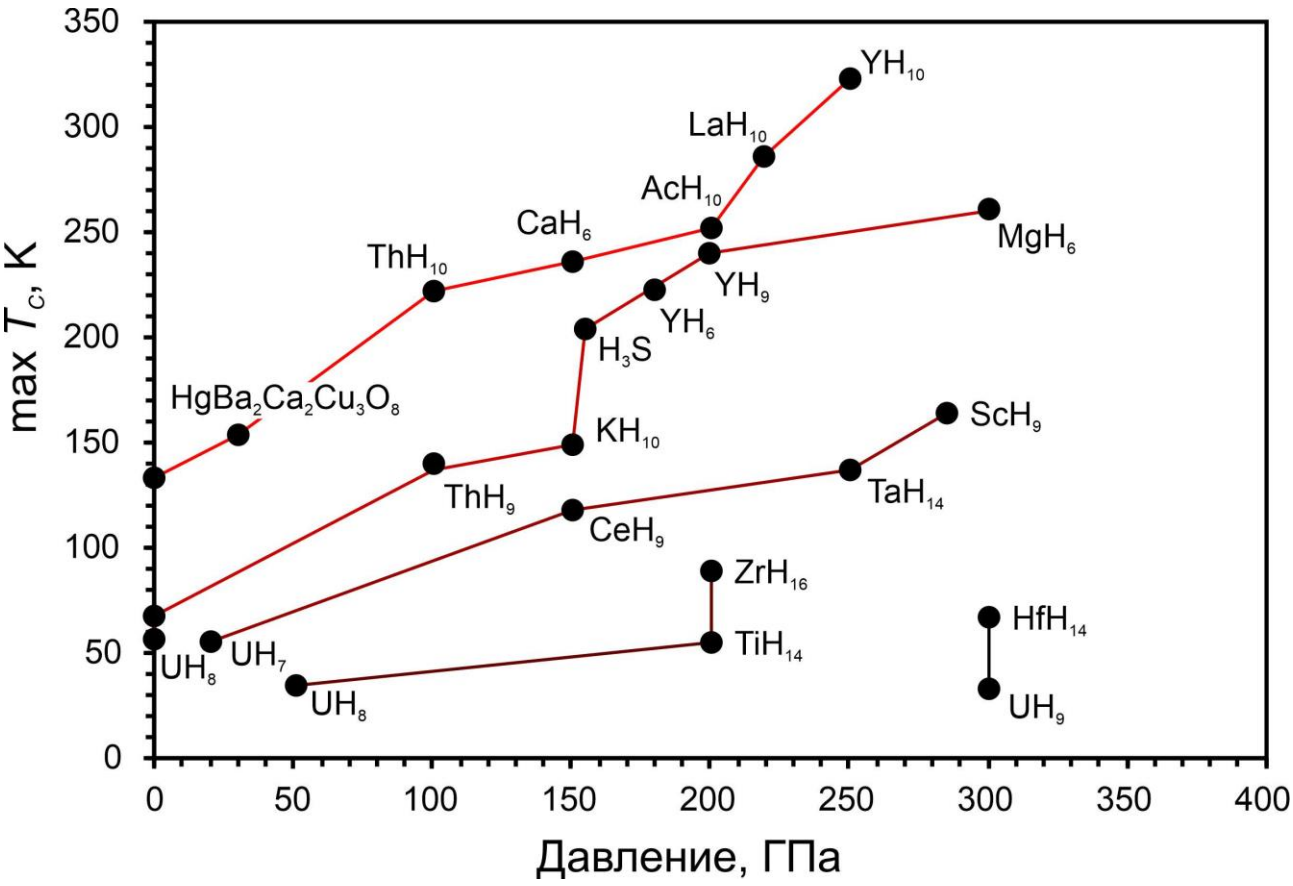


Рис. 5-16. Карта распределения наилучших известных соединений с высокой предсказанной T_C, стабильных при различных давлениях.

Представленные экспериментальные результаты позволяют оценить предсказательную силу эволюционного алгоритма USPEX, который был использован для поиска термодинамически стабильных гидридов тория [27] (см. раздел 5.2). В самом деле, эксперимент доказывает превосходную надёжность теоретических результатов, полученных с использованием алгоритма USPEX. Так, были синтезированы ранее предсказанные *Cmc*2_1-ThH_6, *P*321- и *I*4/*mmm*-ThH_4. Новый гидрид ThH_9 был также синтезирован, который потенциально обладает T_C = 161 K.

Примеры теоретических, а затем и экспериментальных исследований систем Th-H [27,30] (раздел 5.2), Ce-H [227,445], U-H [26] (раздел 5.1), Y-H [175,228,229,456] и La-H [20–22,457,458] показывают, что нижняя граница стабильности высших гидридов металлов сдвигается в сторону более низких давлений при перемещении по периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева. Увеличение размерности систем, переход к тройным

системам (A-B-H) является следующим, вполне логичным шагом, к снижению давления стабилизации и дальнейшему увеличение T_C. На данном этапе компьютерное материаловедение призвано играть решающую роль в исследованиях таких систем.

5.4. Методы расчёта

Поиск термодинамически стабильных гидридов урана осуществлялся при давлениях 0, 5, 25, 50, 100, 200, 300, 400 и 500 ГПа, а поиск стабильных гидридов тория в диапазоне давлений 0-200 ГПа с шагом 10 ГПа. Первое поколение для поиска (120 структур) было сгенерировано оператором произвольной симметрии с количеством атомов 24 в элементарной ячейке, в то время как последующие поколения (100 структур в каждом) состояли из 20% структур произвольной симметрии и топологии [291], 80% генерировалось операторами наследственности, мутации мягких мод и трансмутации. Стабильные структуры элементарных соединений урана были взяты из проведённых расчётов и работы [459], а структуры тория и водорода – из работ [454,460] и [461] соответственно.

Релаксация структур проводилась с использованием методов теории функционала электронной плотности (DFT) [350,351] с применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Для расчётов использовался программный пакет VASP [324–326]. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 600 эВ. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из k-точек проводилось с разрешением $2\pi \times 0{,}05$ Å^{-1}. Для определения областей стабильности предсказанных соединений энтальпия образования каждого соединения была дополнительно рассчитана с большей точностью и с меньшим шагом по давлению (от 1 до 10 ГПа).

Расчёт T_C был проведён с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO (QE) [268]. Фононные частоты и постоянная ЭФВ рассчитывались с помощью теории возмущений функционала электронной плотности [256], с

применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 950 эВ. В расчётах ЭФВ всех соединений первая зона Бриллюэна была разбита на сетку q-точек 4×4×4, в то время как для k-точек была выбрана более плотная сетка 24×24×24.

Электронная зонная структура рассчитывалась с использованием как VASP, так и QE. Результаты проведённых расчётов хорошо согласуются между собой. Сравнение плотностей электронных состояний, рассчитанных с помощью метода конечных смещений (VASP и PHONOPY [327,328]) и теорией возмущений функционала электронной плотности (QE) показало отличное согласие между собой.

Все параметры сверхпроводящего состояния предсказанных соединений рассчитывались посредством численного решения уравнений Элиашберга, которые решались самосогласованным итеративным методом как на действительной, так и на мнимой оси параметра порядка $\Delta(T, \omega)$ и нормировочного фактора $Z(T, \omega)$ [27,462] (см. раздел 2.3). Кроме того, расчёты T_C также проводились с использованием формулы Аллена-Дайнса (Allen-Dynes) [270]. Важно отметить, что для высших гидридов тория формула Аллена-Дайнса даёт лучшее согласие с измеренными значениями T_C, по сравнению с численного решение уравнения Элиашберга. Последнее систематически завышает значение критической температуры для гидридов урана и тория.

5.5. Выводы к главе

В данной главе диссертационного исследования приведены результаты компьютерного предсказания новых полигидридов урана в диапазоне давлений от 0 до 500 ГПа и полигидридов тория в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа, которые затем были синтезированы экспериментально.

Среди предсказанных гидридов урана наиболее перспективными ВТСП являются UH_7, UH_8, UH_9, U_2H_{13}, и U_2H_{17}. На основе теоретических данных были

проведены экспериментальные исследования и синтезирован ряд предсказанных наиболее перспективных соединений. Экспериментальные исследования показали хорошую воспроизводимость гидрида UH_5 при давлении 5 ГПа, UH_7 при 31 ГПа, и $UH_{8+\delta}$ при 45 ГПа, подтверждая теоретические предсказания и их надежность. Кристаллическая структура синтезированных гидридов урана была определена путём сравнения теоретических и экспериментальных данных по рентгеновской дифракции и по измеренным уравнениям состояния. Теоретически были рассчитаны сверхпроводящие характеристики высших гидридов урана и показано, что соединения $UH_{7\text{-}9}$ потенциально являются ВТСП с максимальной T_C для UH_7, равной 46 K при 20 ГПа. Учитывая динамическую стабильность $UH_{7\text{-}8}$ в отсутствии давления, они могут существовать в качестве метастабильных соединений и при атмосферном давлении, где их T_C могут достигать 55-65 K. Кроме того, наличие псевдощели на уровне Ферми для всех соединений $UH_{7\text{-}9}$ может привести к тому, что допирование данных соединений будет эффективно увеличивать T_C.

Проведен компьютерный поиск новых соединений в системе Th-H в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. В результате был предсказан ряд высокобарных супергидридов тория, среди которых были предсказаны два новых ВТСП гидрида $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10} и $P2_1/c$ -ThH_7. На основе данных компьютерного моделирования показано, что $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} является ВТСП с T_C в диапазоне 220-241 K при давлении 100 ГПа, сверхпроводящая щель которого равна 47-52 мэВ, критическое магнитное поле 64-71 Т и удельный скачок теплоёмкости $\Delta C(T_C)/T_C$ равен 32,9 мДж/моль·K^2 при давлении 100 ГПа. Таким образом, основываясь на полученных данных, ThH_{10} является одним из наилучших ВТСП, предсказанных и исследованных до настоящего времени. В Табл. 5-11 приведены данные с параметрами сверхпроводящего состояния различных сверхпроводящих материалов, в сравнении с предсказанным декагидридом тория.

Табл. 5-11. Параметры сверхпроводящего состояния различных гидридов металлов, серы, селена, а также, уже используемых сверхпроводников на основе купратов в сравнении с предсказанными параметрами для декагидридом тория.

Соединение	Сверхпроводящая щель, мэВ	T_C, K
ThH_{10} [27]	52	241
LaH_{10} [175]	68	286
YH_{10} [175]	77	326
H_3S [437]	42,7	203
BiH_6 [463]	18,1	100
PH_3 [464]	14,5	81
YH_3 [465]	8,4	45,9
H_3Se [466]	28,4	131
MgH_6 [438]	106,6	420
$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ [467]	34	92
$NdBa_2Cu_3O_7$ [468]	30	95
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ [469]	45	111
$SmFeAsO_{0,9}F_{0,1}$ [470]	15	44
$Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ [471]	12	37

Данные компьютерного моделирования были использованы для проведения целенаправленного экспериментального синтеза новых супергидридов тория с последующим исследованием их электронных и сверхпроводящих свойств под давлением.

Результатом синтеза являются потенциальные ВТСП $Fm\bar{3}m$ -ThH_{10} и $P6_3/mmc$-ThH_9 (новое соединение) и три ранее предсказанных супергидрида тория: $Cmc2_1$-ThH_6, $P321$- и $I4/mmm$-ThH_4. Была получена серия фазовых переходов, индуцированный давлением в тетрагидриде тория ThH_4 ($P321 \rightarrow I4/mmm \rightarrow Fmmm$) и декагидриде тория ThH_{10} ($Fm\bar{3}m \rightarrow Immm$) . Экспериментально показано, что нижняя граница стабильности ThH_{10} равная ~85 ГПа превосходно согласуется с теоретически предсказанным давлением 80 ГПа.

Измерения температурной зависимости удельного сопротивления для ThH_9 и ThH_{10} показали, что оба соединения являются ВТСП с T_C равной 146 и 159 K при давлении 170 и 174 ГПа соответственно. Рассчитанные параметры

сверхпроводящего состояния нового синтезированного ThH_9 показали, что это соединение обладает T_C = 161 K, критическом магнитным полем $\mu_0 H_C(0)$ = 41 T и сверхпроводящей щелью 35 мэВ. Результаты измерений для ThH_9 хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями, в то время как теоретические оценки T_C для ThH_{10} имеют завышенное значение по сравнению с экспериментальными значениями (160-193 K и 159 K, соответственно, при давлении 174 ГПа). Полученный результат говорит о том, что значение кулоновского псевдопотенциала μ^* в ThH_{10} должно быть больше, чем общепринятая величина 0,15. Таким образом, ThH_{10} обладает уникальной комбинацией очень высокой температуры перехода в сверхпроводящее состояние и давления стабилизации, которое намного меньше давления для других сверхпроводящих супергидридов с высокой T_C.

Следует также отметить, что данное исследование завершает поисковые работы по предсказанию ВТСП гидридов металлов среди d^0- и d^1-элементов: MgH_6, CaH_6, ScH_9, YH_{10}, LaH_{10} и AcH_{10}. Таким образом, следующим шагом для исследований (после исчерпания всех перспективных бинарных гидридов металлов) является целенаправленный поиск новых сверхпроводящих материалов в системах более высокой сложности, прежде всего в тройных системах A-B-H.

ГЛАВА 6. ВЫСШИЕ ГИДРИДЫ ЖЕЛЕЗА, АКТИНИЯ И ЛАНТАНА: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК

Как отмечалось в Главе 1, новый этап развития области высокотемпературной сверхпроводимости начался с теоретического предсказания, а затем и экспериментального синтеза гидрида серы H_3S, обладающего рекордным значением T_C = 203 K [18,19] при давлении 155 ГПа. Вследствие сложности массового проведения экспериментальных исследований по синтезу новых ВТСП гидридов при высоких давлениях возникла потребность перехода к целенаправленному синтезу перспективных соединений. Исследования, описанные в данной главе диссертационного исследования, посвящены эволюционному поиску новых структур ВТСП гидридов, изучению их физических свойств, в частности, стабильности, особенностей образования и синтеза соединений. Полученные результаты позволят определить возможные пути дельнейших экспериментальных исследований в этой области.

6.1. Предсказание гидридов железа и исследование их физических свойств

Как отмечалось в Главе 1, в 2017 году был экспериментально синтезирован высший гидрид железа, FeH_5 [167], но его кристаллическая структура не была расшифрована и не были исследованы сверхпроводящие свойства. Недавние экспериментальные исследования ВТСП соединений H_3S [19] (T_C ~203 K), PH_3 [472] (T_C ~100 K), Si_2H_6 [166] (T_C ~76 K), LaH_{10} [21,22] (T_C ~250 K), ThH_{10} [30] (T_C ~161 K, см. Главу 5) привели к открытию новой области исследований сверхпроводящих гидридов. С другой стороны теоретические предсказания новых гидридов при высоких давлениях в системах Ge-H [473] (T_C ~ 60 K), Sn-H [206] (T_C ~ 100), Mg-Ge-H [474] (T_C ~ 132 K), H-S [18] (T_C ~200 K), La-H [175] (T_C ~280 K), Y-H [175] (T_C ~320 K) Li-Mg-H [475] (T_C ~473 K) и в системах, исследованных с диссертационной работе, Th-H [27] (T_C ~194 K) и U-H [26] (T_C ~60 K) говорят о вероятности найти ВТСП соединение

в системе Fe-H. Отсутствие комплексного исследования фазовой диаграммы и физических свойств термодинамически стабильных гидридов железа при P > 0 вместе с ограниченным количеством экспериментальных данных [215,167] является серьёзным стимулом для эволюционного поиска новых соединений в этой системе.

6.1.1. Эволюционный поиск термодинамически стабильных соединений в системе Fe-H

Для предсказания термодинамически стабильных соединений в системе Fe-H был проведен эволюционный поиск новых соединений с использованием модуля переменного состава в программном комплексе USPEX при давлениях от 0 до 150 ГПа с шагом 5 ГПа. Построенная фазовая диаграмма в координатах давление-состав изображена на Рис. 6-1a. Данные компьютерного моделирования показывают, что при давлениях до 5 ГПа не существует термодинамически стабильных гидридов железа, о чём также свидетельствуют экспериментальные данные [209,210]. В процессе поиска были предсказаны все экспериментально известные гидриды железа: $Fm\bar{3}m$ -FeH (5-150 ГПа), $I4/mmm$ -FeH_2 (45-75 ГПа, в эксперименте 75-85 ГПа [215]), $Pm\bar{3}m$ -FeH_3 (65-150 ГПа, в эксперименте 86 ГПа [215]), Рис. 6-1a.

Помимо известных соединений были предсказаны новые соединения. $Pm\bar{3}m$-Fe_3H_8 является стабильным в диапазоне давлений от 5 до 75 ГПа. Важно заметить, что соединение $Pm\bar{3}m$-Fe_3H_8 изоструктурно $Pm\bar{3}m$-FeH_3, и может быть рассмотрено в виде суперъячейки 2×2×1 $Pm\bar{3}m$ -FeH_3, в которой отсутствует один атом железа и четыре атома водорода. При более высоких давлениях FeH_3 разлагается на новое соединение $P4/mmm$-Fe_3H_5 и $Pm\bar{3}m$-FeH_3.

Соединение $I4/mmm$-FeH_5, которое недавно было синтезировано экспериментально при давлениях выше 130 ГПа [167], оказалось термодинамически стабильным в диапазоне давлений от 85 до 150 ГПа, см. Рис. 6-1a. В этом же диапазоне давлений была предсказана термодинамическая стабильность нового соединения с необычным составом – $I4/mmm$-Fe_3H_{13}.

Полученные данные о новых соединениях (Fe_3H_5, Fe_3H_8 и Fe_3H_{13}) с составом, близким к FeH_2, FeH_3 и FeH_5 позволяют говорить о богатом полисоматизме системы Fe-H.

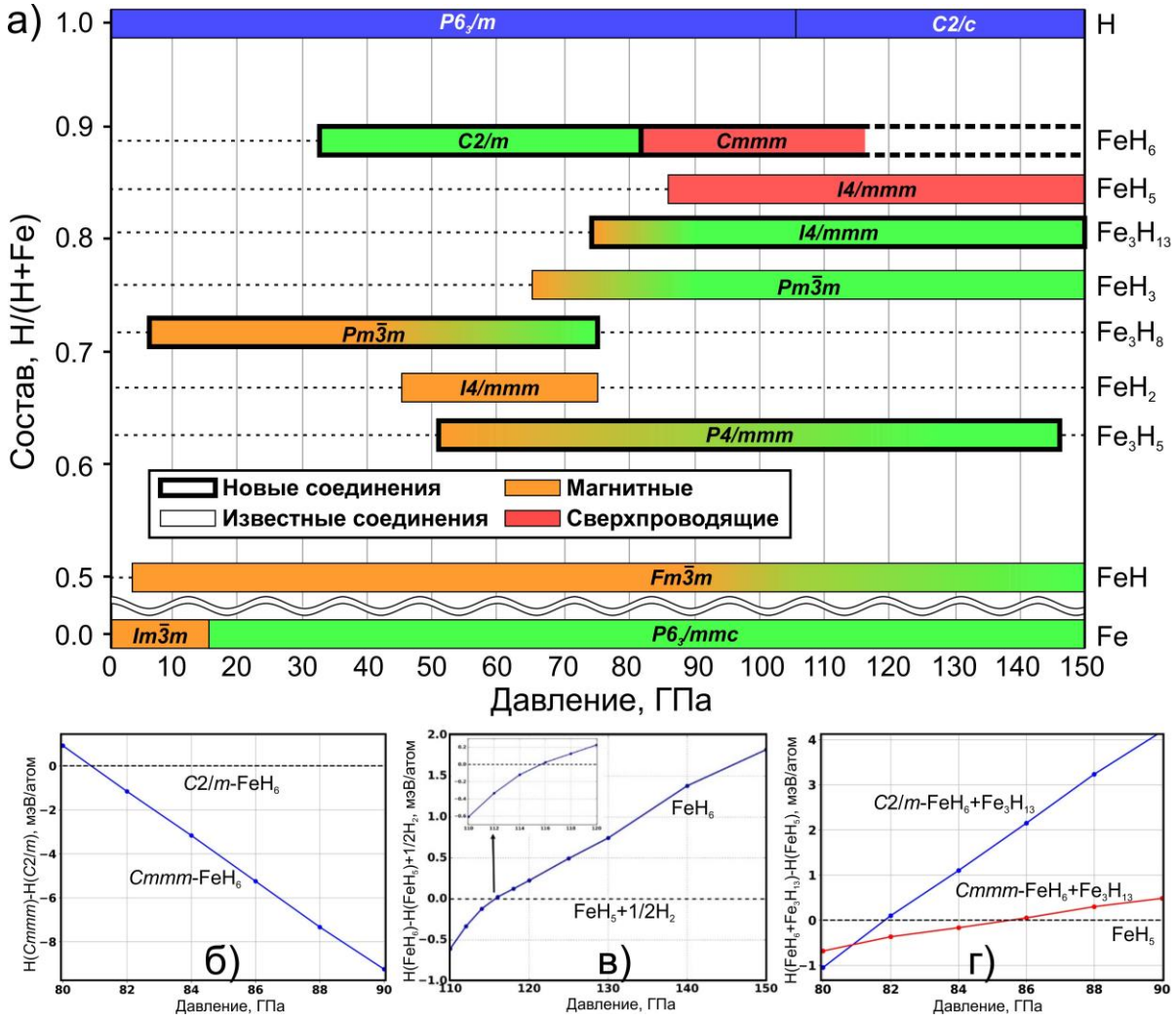


Рис. 6-1. а) Фазовая диаграмма в координатах давление-состав для системы Fe-H. FeH_5 и FeH_6 являются металлами и сверхпроводниками. Все показанные соединения, кроме аллотропных модификаций водорода, являются металлическими; б) разность энтальпий между $Cmmm$ и $C2/m$ -FeH_6; в) зависимость энтальпии от давления, показывающая разложение $Cmmm$-FeH_6 при давлениях выше 115 ГПа; г) энтальпия образования соединения FeH_5 из FeH_6 и Fe_3H_{13} в зависимости от давления.

Важно отметить, что кроме FeH_5 был предсказан новый термодинамически стабильный супергидрид железа $C2/m$-FeH_6 при давлениях выше 35 ГПа (Рис. 6-1а). При давлениях около 82 ГПа $C2/m$-FeH_6 претерпевает фазовый переход в

$Cmmm$-FeH_6 (см. Рис. 6-1б), которое остаётся термодинамически стабильным при давлениях до 115 ГПа (см. Рис. 6-1в). При более высоких давлениях (выше 150 ГПа) энтальпия образования $Cmmm$-FeH_6 становится на 1,5 мэВ/атом выше линии декомпозиции. Основываясь на наших расчётах большинство магнитных гидридов железа (FeH, Fe_3H_5, Fe_3H_8, FeH_3 и Fe_3H_{13}) становятся немагнитными при давлениях выше 100 ГПа.

В данной части диссертационного исследования было проведено более детальное исследование стабильности гидридов железа при давлении 150 ГПа. Была рассчитана фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования (Maxwell convex hull construction), как показано на Рис. 6-2а, на которой присутствуют 5 термодинамически стабильных соединений: $Fm\bar{3}m$-FeH, $P4/mmm$ -Fe_3H_5, $Pm\bar{3}m$ -FeH_3, $Immm$ -Fe_3H_{13} и $I4/mmm$ -FeH_5. Присутствие большого количества соединений, находящихся рядом с прямой линией декомпозиции (левая часть Рис. 6-2а) свидетельствует о возможности образования большого количества твёрдых растворов водорода в железе [209,210]. Линия декомпозиции в области больших концентраций водорода (правая часть Рис. 6-2а) имеет практически параболический характер, а стабильные полигидриды железа демонстрируют богатый полисоматизм.

В результате проведённых исследований обнаружено, что $I4/mmm$-FeH_2 является метастабильным соединением при 150 ГПа с энтальпией образования на 10 мэВ/с.е. выше линии декомпозиции. Это соединение ранее было найдено экспериментально при давлениях от 67 до 86 ГПа. Из-за трудностей точного определения количества водорода оно было идентифицировано как $FeH_{\sim 2}$ [215]. Полученная фазовая диаграмма (Рис. 6-1а) объясняет, почему гидрид FeH_2 не был получен при более высоких давлениях. Для исследования возможных изменений стабильности предсказанных соединений с ростом температуры, была рассчитана энергия нулевых колебаний при 150 ГПа. На Рис. 6-2а приведено сравнение фазовых диаграмм в координатах состав-энтальпия образования, рассчитанных с учётом и без учёта энергии нулевых колебаний. Видно, что учёт ЭНК приводит к тому, что $Cmmm$-FeH_6 становится стабильным

даже при 150 ГПа. Таким образом, можно сделать вывод, что температурные эффекты будут иметь значительную роль в стабилизации высших гидридов железа под давлением.

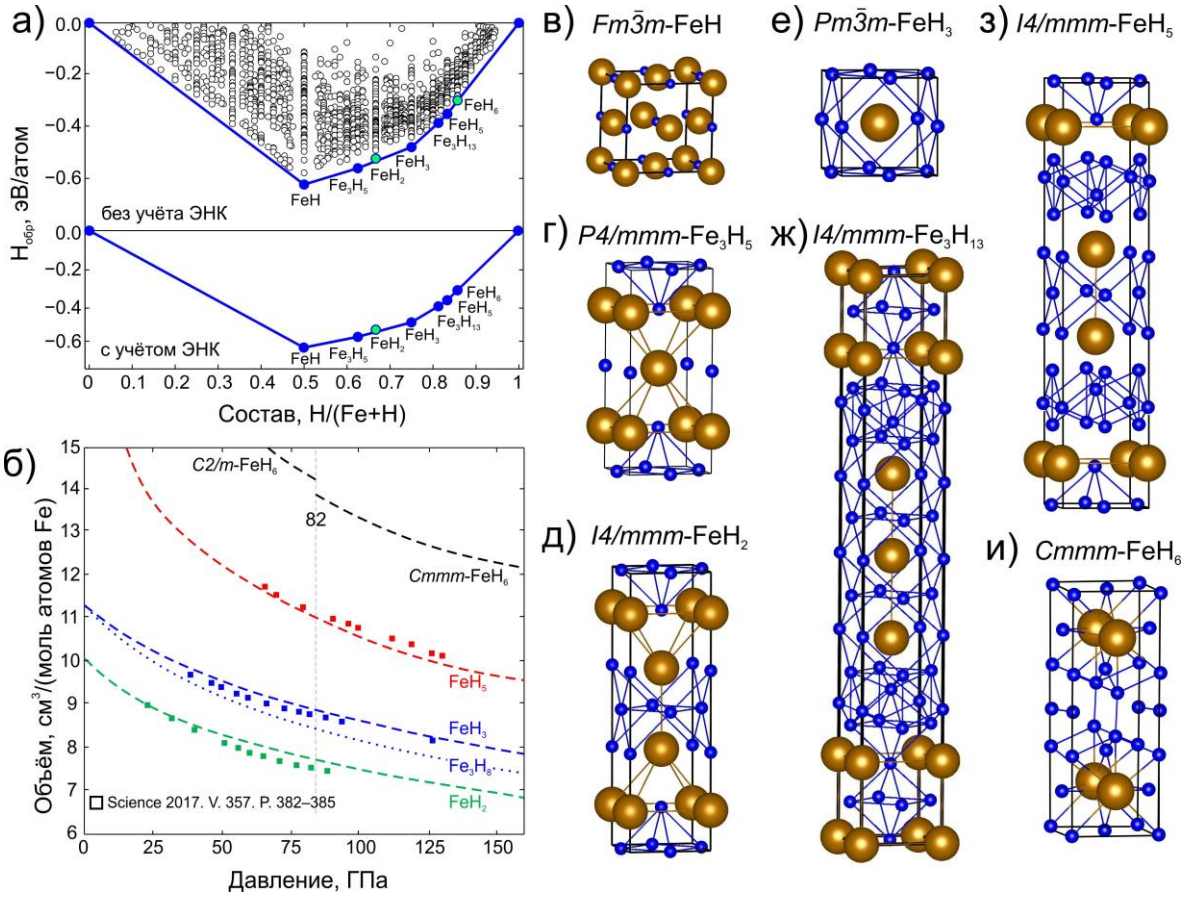


Рис. 6-2. а) Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы Fe-H при 150 ГПа с учётом и без учёта ЭНК. Зеленый точки соответствуют низкоэнергетическим метастабильным соединениям, синие – стабильным; б) уравнения состояния FeH_2, Fe_3H_8, FeH_3, FeH_5 и FeH_6 в сравнении с экспериментальными данными из работы [167]; в-и) кристаллические структуры предсказанных гидридов железа. Атомы железа изображены коричневым цветом, водород – синим цветом. Кристаллические структуры были сгенерированы в программном пакете VESTA [334].

Для сравнения с имеющимися экспериментальными данными [167,215] был проведен расчёт уравнений состояния предсказанных соединений FeH_2, Fe_3H_8, FeH_3, FeH_5 и FeH_6, см. Рис. 6-2б. Видно, что рассчитанные зависимости объёма от давления (штриховые линии на Рис. 6-2б) хорошо описывают

экспериментальные данные (квадраты на Рис. 6-2б). При низких давлениях (пунктирная линия на Рис. 6-2б) уравнение состояния для Fe_3H_8 располагается достаточно близко к экспериментальным и теоретическим значениям для FeH_3.

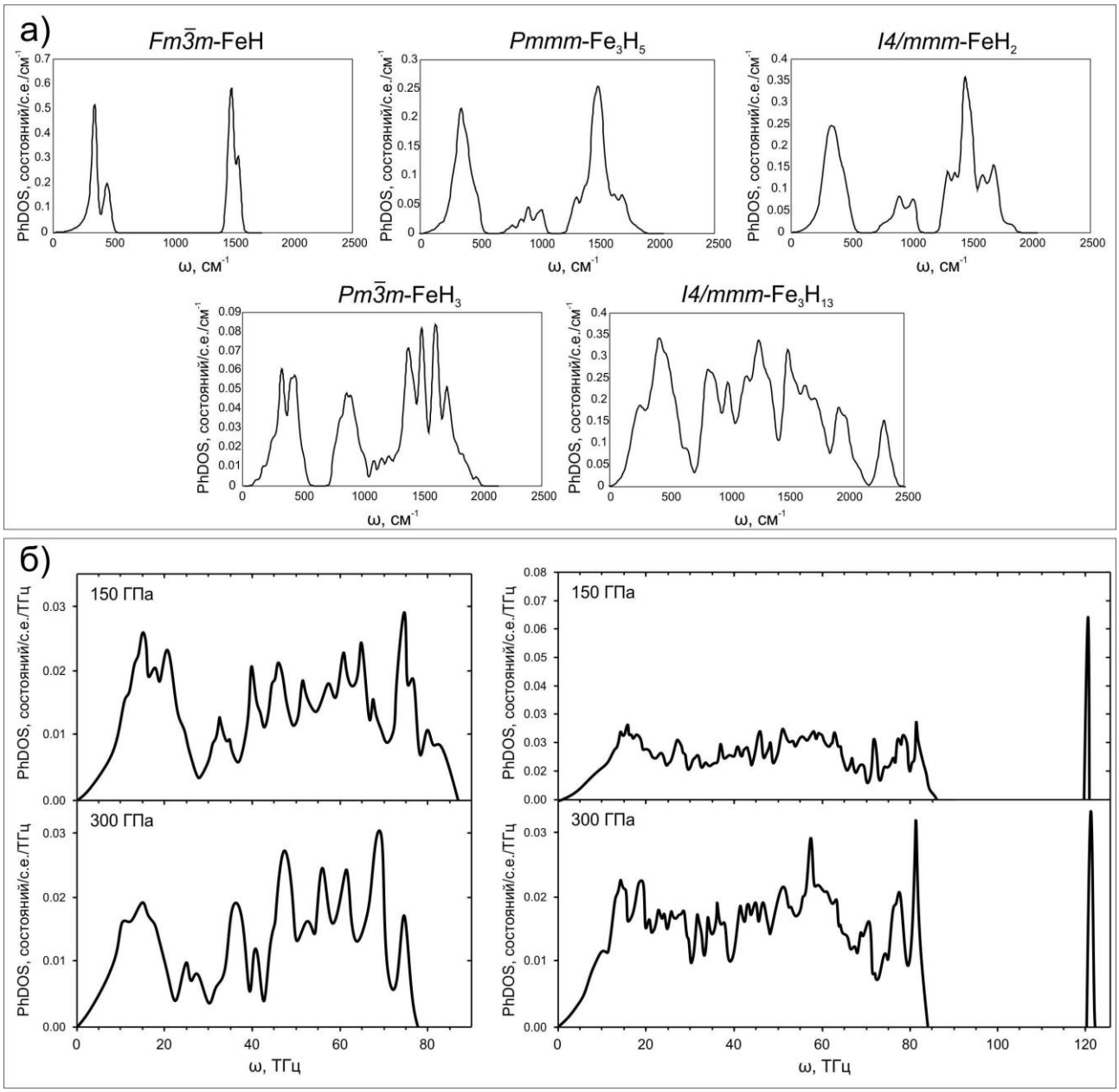


Рис. 6-3. Плотность фононных состояний а) FeH, Fe_3H_5, FeH_2, FeH_3 и Fe_3H_{13} при 150 ГПа и б) FeH_5 и FeH_6 при 150 и 300 ГПа.

Близость теоретических и экспериментальных данных свидетельствует о корректности предсказания положения атомов железа в найденных соединениях (положения водорода не видны в экспериментах). Хорошее согласие с экспериментом также вносит уверенность в возможность экспериментального получения предсказанного гексагидрида железа FeH_6 (см. черная штриховая

линия на Рис. 6-2б), который должен быть термодинамически стабильным при давлениях от 50 до 115 ГПа (см. Рис. 6-1в).

Отметим, что все предсказанные кристаллические соединения гидридов железа являются динамически стабильными в области их термодинамической устойчивости. С целью оценки динамической стабильности этих гидридов железа были рассчитаны плотности фононных состояний, показанные на Рис. 6-3. Отсутствие мнимых колебательных мод указывает на динамическую стабильность гидридов железа. Поскольку особый интерес в качестве сверхпроводников вызывают высшие гидриды FeH_5 и FeH_6, то они были исследованы на динамическую стабильность вплоть до 300 ГПа (см. Рис. 6-3б). В результате обнаружено, что они остаются динамически стабильными в диапазоне давлений от 150 до 300 ГПа.

6.1.2. Электронные свойства

Для детального исследования электронных свойств высших гидридов железа методом DFT были рассчитаны плотности электронных состояний и зонная структура FeH_5 и FeH_6 при давлении 150 ГПа и нулевой температуре, изображённые на Рис. 6-4. Зонная структура, спроектированная на каждый тип атома показывает, что основной вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносят атомы железа (красный цвет на Рис. 6-4а), в то время как электронные уровни водорода лежат намного глубже в валентной зоне и зоне проводимости (синий цвет на Рис. 6-4а). Высокая электронная плотность FeH_5 на уровне -2 эВ (см. Рис. 6-4а) объясняется присутствием плоских зон в направлении, перпендикулярном оси *c*. Наличие таких зон указывает на слоистый характер кристаллической структуры FeH_5. Для FeH_6 также наблюдаются плоские зоны вдоль высокосимметричных направлений, параллельных оси c^* обратного пространства (см. Рис. 6-4б).

Перейдём к более детальному рассмотрению плотности электронных состояний обоих соединений, изображенной на Рис. 6-4в. Видно, что плотность электронных состояний можно представить в виде суперпозиции двух вкладов:

межслоевая плотность электронных состояний (3D) и внутрислоевая плотность (2D), локализованная между атомами железа в каждом слое структуры.

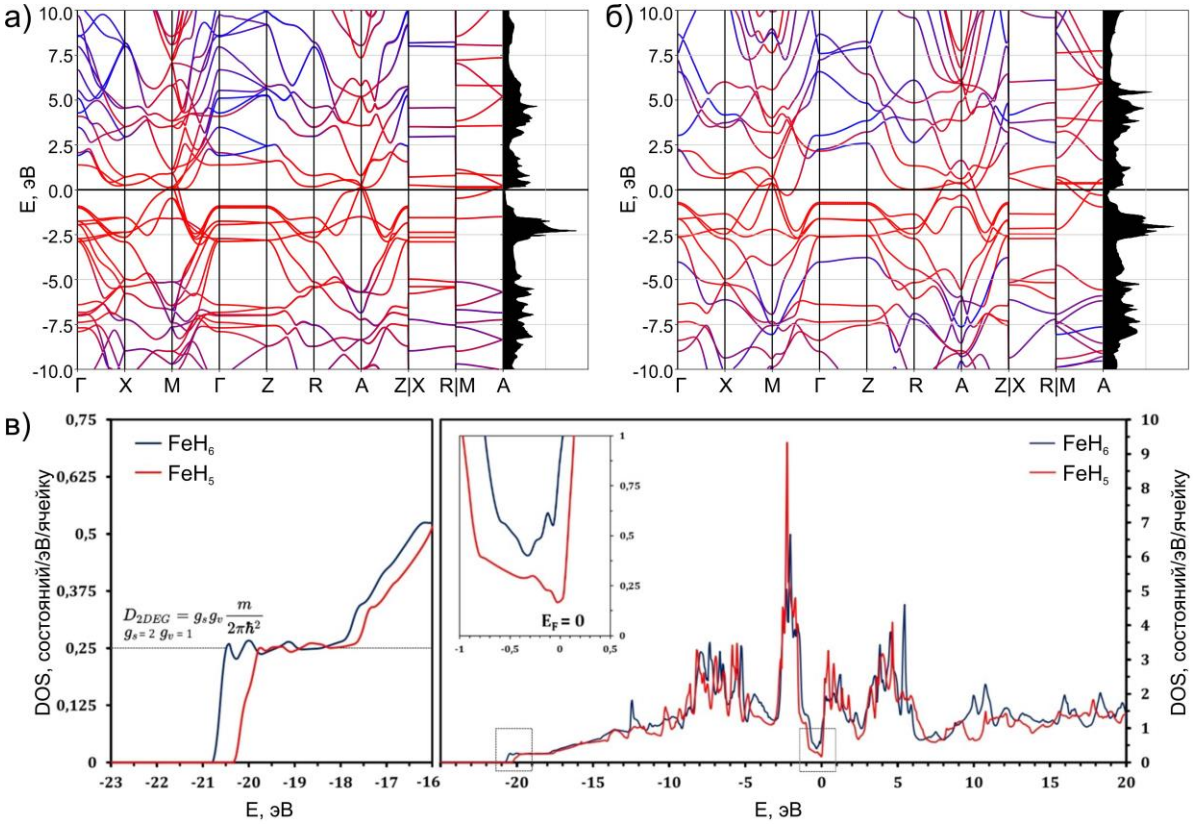


Рис. 6-4. Зонная структура а) FeH_5 и б) FeH_6 при давлении 150 ГПа и T = 0 K. Красным цвет зон соответствует вкладу атомов железа, синий цвет – вклад атомов водорода; в) плотность электронных состояний FeH_5 и FeH_6.

Последний вклад (2D) может быть также рассчитан численно и равен 0,25 состояний/эВ/ячейку (параметры 2D подрешётки FeH_5 при 150 ГПа равны $a = b = 2{,}39$ Å), что можно видеть на левой панели Рис. 6-4в. Кроме того, в диапазоне энергий от -17.5 до -20 эВ получено данное значение плотности электронных состояний, где вклад от межслоевого взаимодействия (3D) практически равен нулю (см. левую панель Рис. 6-4в). Двумерная плотность электронных состояний не зависит от энергии и определяется характерной ступенькой (см. левую панель на Рис. 6-4в). Кроме того, только проводимость внутри слоёв определяет металлические свойства FeH_5, FeH_6 при 150 ГПа. Кристаллические структуры и электронные свойства обоих соединений демонстрируют сильное сходство. Следует отметить, что другие предсказанные

гидриды железа также обладают металлическим характером проводимости, но с очень низкой электронной плотностью на уровне Ферми при T = 0 K (< 0,15 состояний/эВ/с.е.), что влияет на проводимость и отрицательно сказывается на их сверхпроводящих свойствах.

6.2. Сверхпроводящие гидриды актиния

Актиний (от греч. ἀκτίς – светить) является высоко радиоактивным веществом, а его самый стабильный изотоп ^{227}Ac имеет период полураспада 22 года. Металлический актиний кристаллизуется в ГЦК структуру. Этот материал является крайне химически активным и по физическим свойствам аналогичен лантану. Радиоактивные распад ^{227}Ac преимущественно происходит посредством β-распада с образованием ^{227}Th и затем ^{223}Ra посредством α-распада [476]. Сверхпроводимость металлического актиния под давлением была теоретически исследована Дакшинаморти (Dakshinamoorthy) и др. [477] и было получено, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние лежит в диапазоне от 5 до 12 K.

В работе [478] было предсказано еще одно интересное свойство актиния – образование поликатионов $AcHe_{17}^{3+}$ под давлением. Это напрямую связано с высокобарным синтезом и изучением полигидрида актиния, как частного случая многоатомных комплексов и их стабилизации под давлением.

Также ранее теоретически было показано, что гидрид актиния AcH_2 является металлическим и претерпевает множественные фазовые превращения $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/mmc \rightarrow Imma \rightarrow P6_3/mmm$ при давлениях 12, 27 и 68 ГПа [479]. Вследствие высокой цены и сильной радиоактивности актиния, химия его соединений изучена очень слабо. В данной части диссертационного исследования, опубликованной в работе [28], проводится комплексное теоретическое исследование богатой химии гидридов актиния, их стабильности и сверхпроводящих свойств.

6.2.1. Предсказание кристаллических структур гидридов актиния и их стабильность

Для исследования стабильности различных гидридов актиния под давлением была рассчитана и построена фазовая диаграмма в координатах состав-давление, изображённая на Рис. 6-5, где хорошо видны области термодинамической стабильности всех предсказанных соединений. Проведённые расчёты корректно воспроизвели стабильность экспериментально известной структуры $Fm\bar{3}m$-AcH_3 [480] и позволили предсказать двенадцать новых стабильных соединений. Вследствие того, что некоторые метастабильные соединения могут наблюдаться в эксперименте несмотря на довольно высокую энтальпию образования (см, например, работу [481]), область стабильности, изображённая на Рис. 6-5 для соединений $R\bar{3}m$-AcH_{10} и $I4/mmm$-AcH_{12} была расширена на высокие давления, где они являются метастабильными, с энтальпией образования выше линии декомпозиции на несколько мэВ.

Получено, что при нулевом давлении элементарный актиний с гексагональной решёткой и пространственной группой симметрии $P6_3/mmc$ (α-Ac) имеет энтальпию ниже, чем $Fm\bar{3}m$-Ac (β-Ac) на 11 мэВ/атом и переходит в α-Ac при давлении 3 ГПа, см. Рис. 6-5. Также, в отсутствие внешнего давления были предсказаны только два стабильных гидрида актиния – металлический $Fm\bar{3}m$ -AcH_2 и полупроводниковый $Fm\bar{3}m$ -AcH_3 (запрещенная зона, рассчитанная методом DFT-PBE равна 0,95 эВ), см. Рис. 6-5. $Fm\bar{3}m$-AcH_2 имеет структуру типа флюорита (CaF_2) с атомами актиния, занимаемыми ГЦК подрешётку, и атомами водорода, занимаемыми тетраэдрические полости. В структуре $Fm\bar{3}m$-AcH_3 атомы актиния также создают ГЦК подрешётку, но наблюдаются дополнительные атомы водорода в октаэдрических полостях. Таким образом, предсказанное соединение AcH_3 принадлежит к структурному типу Fe_3Al. В настоящем исследовании также были предсказаны ранее описанные фазовые превращения для дигидрида актиния [479]. Однако все соединения в цепочке переходов являются метастабильными вследствие реакции

разложения $2AcH_2 \rightarrow AcH + AcH_3$ в диапазоне давлений от 5 до 65 ГПа (см. Рис. 6-5).

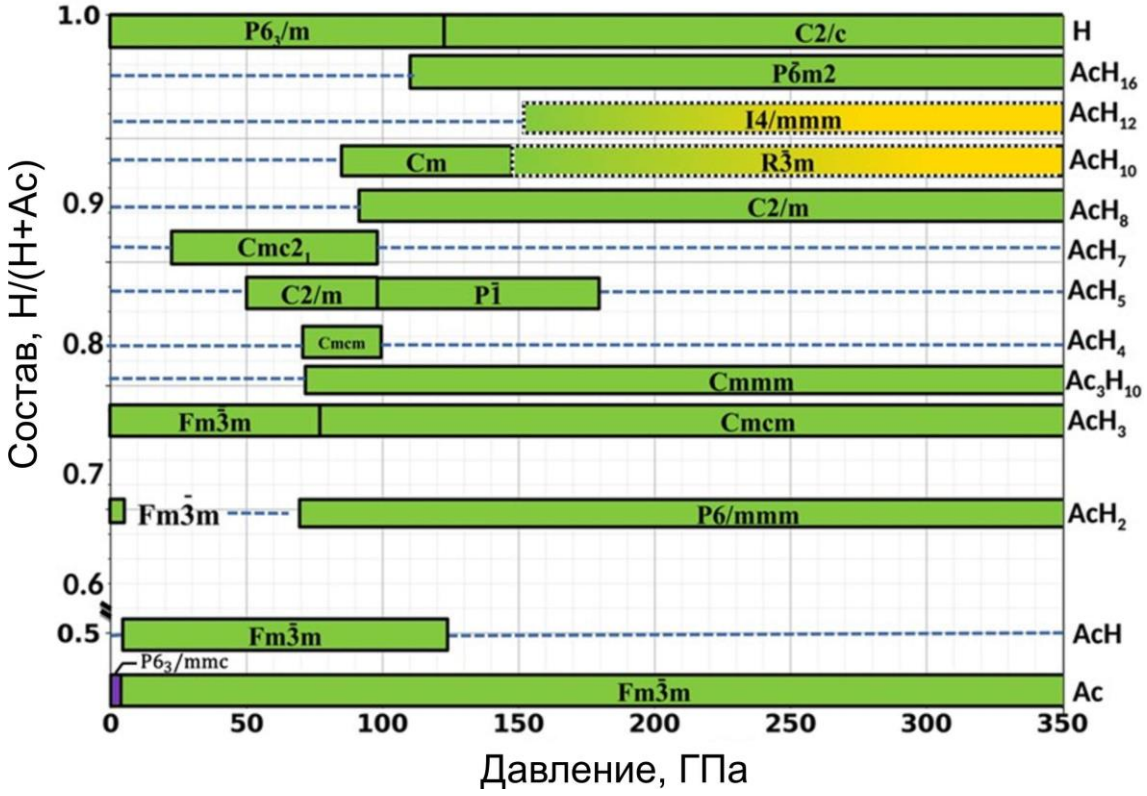


Рис. 6-5. Фазовая диаграмма в координатах состав-давление для предсказанных гидридов актиния. Пунктирная линия с градиентом показывает область давлений, где $R\bar{3}m$-AcH_{10} и *I4/mmm*-AcH_{12} являются метастабильными при 0 K.

Тригидрид актиния $Fm\bar{3}m$ -AcH_3 теряет свою термодинамическую стабильность при давлении 78 ГПа и переходит в низкосимметричную фазу *Cmcm*-AcH_3, которая является стабильной до 350 ГПа (см. Рис. 6-5). Помимо AcH_2 и AcH_3, при низких давлениях (>5 ГПа) также была предсказана термодинамическая стабильность соединения $Fm\bar{3}m$ -AcH, которое имеет структуру галита. Данное соединение разлагается при 125 ГПа ($2AcH \rightarrow Ac + P6/mmm$-$AcH_2$, см. Рис. 6-5).

Новый предсказанный полигидрид $Cmc2_1$-AcH_7 становится термодинамически стабильным при 25 ГПа (см. Рис. 6-5) и теряет свою стабильность после 100 ГПа. В данной структуре каждый атом актиния окружён десятью атомами водорода (d_{Ac-H} = 2,15-2,18 Å при 100 ГПа), четыре из которых являются крайними атомами в слегка растянутых молекулах H_2 (d_{H-H} = 0,84 Å по

сравнению с изолированной молекулой H_2, где d_{H-H} = 0,74 Å). Максимальное расстояние d_{Ac-H} = 2,3 Å. При более высоком давлении (50 ГПа) на рассчитанной фазовой диаграмме появляется новое соединение *C*2/*m*-AcH_5, в котором атомы актиния соединены с шестью атомами водорода (d_{Ac-H} = 2,22 Å при 70 ГПа) и с двумя растянутыми молекулами H_2 (d_{H-H} = 0,85 Å при 70 ГПа). Повышение давления до 100 ГПа приводит к фазовому превращению пентагидрида актиния в низкосимметричную полиморфную модификацию (*C*2/*m*→$P\bar{1}$), которая теряет свою стабильность при давлении выше 180 ГПа (см. Рис. 6-5).

Два новых предсказанных соединения – *Cmmm*-Ac_3H_{10} и *Cmcm*-AcH_4 – становятся термодинамически стабильными при давлении 75 ГПа (Рис. 6-5). Соединение *Cmcm*-AcH_4 является стабильным в узком интервале давлений от 75 до 100 ГПа. Соединение *Cmmm*-Ac_3H_{10} изоструктурно предсказанным *Immm*-Th_3H_{10} [27] и *Immm*-U_3H_{10} [26] и является стабильным до 350 ГПа (см. Рис. 6-5). Также, структура *Cmcm*-AcH_3 отличается от Ac_3H_{10} отсутствием одного атома водорода (см. Рис. 5 в Приложении), что даёт возможность легкого и обратимого перехода AcH_3 в Ac_3H_{10} посредством насыщения структуры водородом под давлением.

Новый металлический гидрид *C*2/*m*-AcH_8 становится стабильным при давлении 90 ГПа (Рис. 6-5) и его структура содержит изогнутые H_3 группы (d_{H-H} = 1,06 Å с углом φ = 122° при 150 ГПа), и каждый атом актиния связан с тремя группами H_3 (см. Рис. 5 в Приложении). Практически одновременно с AcH_8 (при давлении 80 ГПа) становится стабильным декагидрид актиния *Cm*-AcH_{10}. Следует отметить, что такой гидрид по результатм исследования считался нестабильным в системах Th-H, U-H (см. Главу 5). При давлении 140 ГПа это соединение претерпевает фазовое превращение в более симметричную тригональную модификацию $R\bar{3}m$ -AcH_{10}. Аналог этой полиморфной модификации наблюдался также в системе La-H, где был предсказан тригональный декагидрид лантана (см. раздел 6.3). Особенности кристаллической структуры тригонального декагидрида актиния приведены на Рис. 6-6а. Стабильность $R\bar{3}m$-AcH_{10} определена через расчёт энтальпии реакции

$4AcH_{10} \rightarrow 3AcH_8 + AcH_{16}$, которая равна 0,175 и -1,628 эВ при 150 и 250 ГПа, соответственно, принимая во внимание ЭНК при T = 0 K. При повышении температуры и росте свободной энергии Гиббса происходит сдвиг фазового равновесия обратно в сторону AcH_{10} (ΔH = 0,309 эВ при 150 ГПа и 300 K). Таким образом, при высоких давлениях область стабильности $R\bar{3}m$-AcH_{10} расширяется вплоть до комнатных температур.

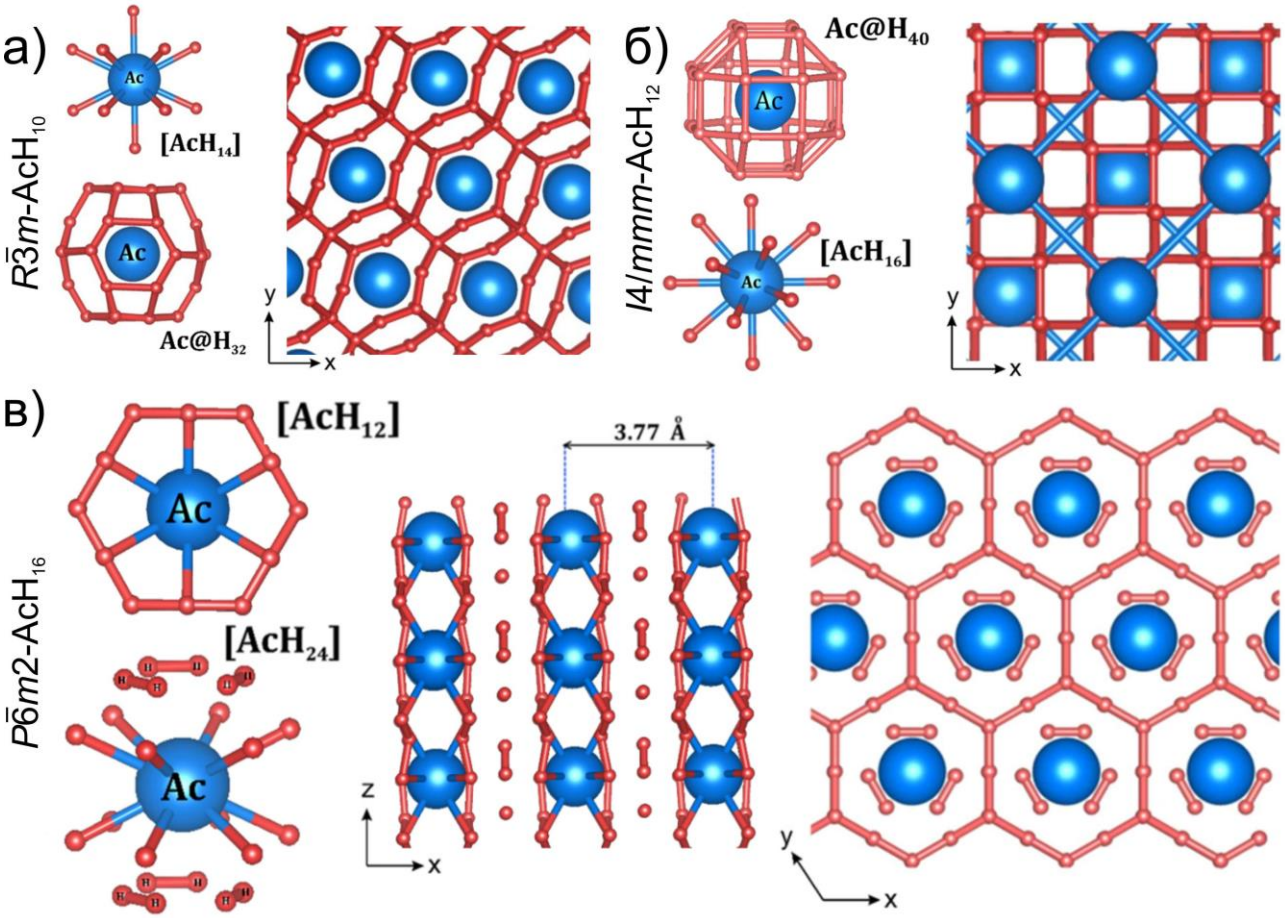


Рис. 6-6. Структурные особенности а) $R\bar{3}m$-AcH_{10}, б) $I4/mmm$-AcH_{12} и в) $P\bar{6}m2$-AcH_{16} при 150 ГПа. Актиний изображён синим цветом, водород – красным. Атомы актиния в структуре AcH_{10}, AcH_{12} и AcH_{16} координированы 14, 16 и 12 атомами водорода соответственно.

В структуре $R\bar{3}m$-AcH_{10} (при 150 ГПа) первая координационная сфера атома актиния состоит из 14 атомов водорода, находящихся на расстоянии $d_{Ac\text{-}H}$ = 2,10 Å (см. Рис. 6-6а). Водородное окружение актиния также может быть описано клатратоподобной структурой, где 32 атома водорода окружают каждый

атом актиния, а диаметр оболочки ~4,5 Å (см. Рис. 6-6а). Наименьшие расстояния между атомами водорода в данной кристаллической структуре равны 1,07 Å.

Стабильность соединения $I4/mmm$-AcH_{12} была исследована в диапазоне давлений от 150 до 300 ГПа. Возможное существование данного соединения определяется двумя реакциями: $3AcH_{12} \rightarrow 2AcH_{10} + AcH_{16}$ и $2AcH_{12} \rightarrow AcH_8 + AcH_{16}$. Проведённые расчёты свободной энергии Гиббса показали минимальное влияние температуры (в диапазоне от 0 до 2000 K) на термодинамическую стабильность данного соединения, т.е. AcH_{12} остаётся метастабильным с свободной энергией Гиббса образования выше линии декомпозиции на 50-60 мэВ/атом. Водородное окружение атомов актиния в $I4/mmm$-AcH_{12} может быть также описано через клатратоподобную оболочку с диаметром ~4,47 Å, состоящую из 40 атомов водорода (см. Рис. 6-6б), в то время как первая координационная сфера Ac состоит из 8 атомов водорода (см. Рис. 6-6б) с расстоянием $d_{Ac\text{-}H}$ = 2,06 Å, а вторая координационная сфера состоит также из 8 атомов водорода, находящихся на расстоянии $d_{Ac\text{-}H}$ = 2,11 Å при 150 ГПа.

Важно отметить, что высший металлический гидрид актиния $P\bar{6}m2$-AcH_{16} был предсказан стабильным при давлении 110 ГПа (Рис. 6-5), в котором каждый атом Ac координирован двенадцатью атомами водорода с расстоянием $d_{Ac\text{-}H}$ = 2,08 Å при 150 ГПа (см. Рис. 6-6в). Увеличение радиуса координационной сферы до 2,16 Å приводит к добавлению еще двенадцати атомов водорода в качестве внешней координационной сферы (см. Рис. 6-6в). Эти 12 атомов образуют 6 молекул H_2 ($d_{H\text{-}H}$ = 0,87 Å), которые заполняют пространство между слоями актиния (см. Рис. 6-6в), находящимися на расстоянии 3,77 Å друг от друга при 150 ГПа. Таким образом, атомы актиния вместе с 24 атомами водорода заполняют пространство, образуя гексагональную решётку, Рис. 6-6в. Данные о кристаллической структуре всех предсказанных гидридов актиния приведены в Табл. 7 (см. Приложение).

6.2.2. Электронные и сверхпроводящие свойства

Среди всех предсказанных гидридов актиния только два гидрида являются полупроводниками ($C2/m$–AcH_5 и $Cmc2_1$–AcH_7) с запрещенной зоной, 0,56 и 1,58 эВ соответственно. Расчёт был проведён методом DFT-PBE, в котором следует учитывать систематическое занижение запрещённой зоны. Рассчитанные плотности электронных состояний для этих соединений приведены в Приложении (см. Рис. 7). Остальные предсказанные соединения обладают металлической проводимостью и являются потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками при давлениях больше 150 ГПа. Результаты расчётов колебательных мод показали, что все соединения являются динамически стабильными (не наблюдались мнимые колебательные моды) в области их термодинамической стабильности. Рассчитанные фононные спектры приведены в Приложении (см. Рис. 8). Наиболее перспективными с точки зрения сверхпроводящих свойств являются высшие гидриды AcH_{10}, AcH_{12} и AcH_{16}, которые также являются диамагнетиками.

Расчёт характеристик сверхпроводящего состояния у предсказанных высших гидридов актиния проводился с использованием формулы Аллена-Дайнса (Allen-Dynes), модифицированной формулы МакМиллана (McMillan) и численного решения уравнений Элиашберга, см. Главу 2. Полученные результаты приведены в Табл. 6-1. Рассчитанные спектральные $\alpha^2F(\omega)$ функции Элиашберга для всех исследованных гидридов актиния приведены в Приложении (см. Рис. 9, Рис. 10, Рис. 11), откуда видно, что увеличение давления приводит к сдвигу функции $\alpha^2F(\omega)$ в высокочастотную область, что тем не менее не приводит к увеличению T_C вследствие того, что постоянная ЭФВ уменьшается. Расчёты показали, что спектральные функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ для $R\bar{3}m$-AcH_{10} при 200 ГПа (см. Рис. 6-7а) и $P\bar{6}m2$-AcH_{16} (см. Рис. 11 в Приложении) являются непрерывными (не имеют частотной щели). Для данного типа спектральных функций $\alpha^2F(\omega)$ численное решение уравнения Элиашберга хорошо аппроксимируется формулой Аллена-Дайнса (Allen-Dynes) [270]. Рассчитанные значения постоянной ЭФВ λ и ω_{log} для $R\bar{3}m$-AcH_{10}, $I4/mmm$-

AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16} как функции внешнего давления также приведены в Табл. 6-1.

Табл. 6-1. Рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов актиния. Значения T_C даны для μ^* равного 0,1, значения в скобках для $\mu^* = 0{,}15$

Соединение	P, ГПа	λ	N_f, состояний/ (эВ·атом)	ω_{log}, K	T_C (McM), K	T_C (A-D), K	T_C (E), K
Cmcm-AcH_3	150	0,05	0,094	486	0	0	0
Cmmm-Ac_3H_{10}	150	0,39	0,071	803,6	3 (0,55)	3 (0,55)	3 (0,55)
Cmcm-AcH_4	100	0,89	0,071	982,5	56,5 (41,2)	60 (43,2)	67 (50)
$P\bar{1}$-AcH_5	150	0,92	0,071	1162	70,5 (49,8)	74,9 (52)	79 (61)
C2/m-AcH_8	150	1,79	0,052	853	113,5 (99,5)	134 (114,1)	149 (134)
Cm-AcH_{10}	100	2,18	0,057	791,3	120,4 (107,9)	152,1 (130,5)	177 (162)
$R\bar{3}m$-AcH_{10}	200	3,46	0,068	710,9	160,9 (125,5)	204,1 (177)	251 (226)
	250	1,96	0,072	812,8	115,3 (102,2)	140,1 (119,7)	176 (151)
	300	1,01	0,074	1098	77,3 (59,7)	83,2 (63,3)	101 (76)
$I4/mmm$-AcH_{12}	150	1,97	0,044	697	99,4 (87,3)	123,3 (103,7)	173 (148)
	300	1,42	0,041	677	73,4 (62)	83,8 (68,9)	101 (81)
$P\bar{6}m2$-AcH_{16}	150	2,16	0,022	1054	159,7 (143)	199,2 (171,3)	241 (221)
	250	1,34	0,046	1383	140,5 (118,2)	155,9 (128,5)	181 (163)

Основываясь на полученных данных можно утверждать, что $Cmcm$-AcH_3 не является сверхпроводником вследствие малой величины ЭФВ $\lambda < 0{,}1$. Расчёт T_C для $Cmmm$-Ac_3H_{10} и $Cmcm$-AcH_4 дал значения 3 K ($\lambda = 0{,}39$) и 60 K ($\lambda = 0{,}89$) соответственно. Это может быть объяснено увеличением количества водорода (3,5 водорода на атом Ac) и увеличению симметрии (*Cmmm*) по сравнению с *Cmcm*-AcH_3. Однако дальнейшее увеличение количества водорода также

приводит и к другому эффекту, который наблюдается в AcH_5. Здесь стабильными являются две фазы – полупроводниковая $C2/m$-AcH_5 (стабильна при давлении < 100 ГПа) и низкосимметричная металлическая фаза $P\bar{1}$-AcH_5 (стабильна при давлении > 100 ГПа). Только низкосимметричный пентагидрид актиния является высокотемпературным сверхпроводником со сравнительно высокими сверхпроводящими характеристиками, см. Табл. 6-1. Такое поведение может быть объяснено существенными структурными изменениями: в $C2/m$-AcH_5 водородная подрешётка состоит из изолированных молекул H_2 и изолированных атомов водорода, в то время как в $P\bar{1}$-AcH_5 водородная подрешётка состоит из искривлённых групп H_3, образующих бесконечные цепочки (см. Приложение, Рис. 5), что способствует появлению сверхпроводимости.

Аналогичное объяснение может быть применено в случае соединения $Cmc2_1$-AcH_8 (является полупроводниковой при давлениях < 100 ГПа), которое состоит из изолированных молекул H_2 и тетраэдров H_4, в то время как гидрид $C2/m$-AcH_8 (металл, стабилен при P > 100 ГПа) имеет неожиданно высокие значение сверхпроводящих характеристик (λ = 1,79, $T_C(E)$ = 134-149 K, см. Табл. 6-1). $C2/m$-AcH_8 содержит искривлённые группы H_3, которые образуют хорошо связанную проводящую трёхмерные решётку.

Наибольшее значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние было получено для $R\bar{3}m$-AcH_{10}, которое находится в диапазоне от 226 до 261 K при 200 ГПа (результат численного решения уравнений Элиашберга) в зависимости от величины μ^* (см. Табл. 6-1 и Рис. 6-7a). Сравнение спектральных функций $\alpha^2F(\omega)$ с плотностью фононных $g(\omega)$ состояний (зелёный цвет на Рис. 6-7a) показывает, что низкочастотные моды вносят наибольший вклад в сверхпроводимость этого соединения. Эффект высокочастотных колебаний молекул H_2 достаточно слабый, чтобы влиять на сверхпроводящие характеристики. Таким образом, можно сделать вывод, что в каждой системе гидридов металлов под давлением существует такое соотношения металла к водороду (в данном случае Ac:H=1:10), которое является

уникальным для каждой системы и при котором достигается максимально возможные параметры ЭФВ.

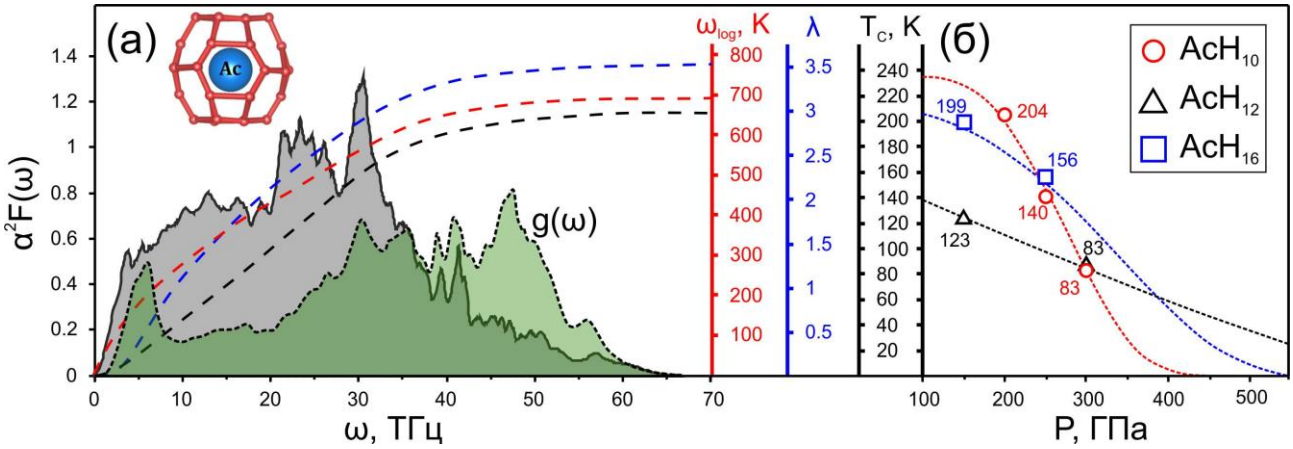


Рис. 6-7. а) Спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$, интегральные значения ω_{log}, постоянной ЭФВ λ, T_C и плотность фононных состояний $g(\omega)$ для $R\bar{3}m$-AcH_{10} при 200 ГПа; б) функция $T_C(P)$ для $R\bar{3}m$-AcH_{10}, $I4/mmm$-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16}.

Дальнейшее увеличение количества водорода в гидридах актиния ($I4/mmm$-AcH_{12}) не приводит к заметному росту T_C. Только $P\bar{6}m2$-AcH_{16} при давлении ниже 150 ГПа может достигать T_C~200 K (см. Рис. 6-7а). Как можно видеть из Табл. 6-1, для ряда гидридов $AcH_{3\text{-}10}$ критическая температура увеличивается монотонно с увеличением количества водорода. Дальнейшее увеличение водорода приводит к деградации сверхпроводящих свойств AcH_{10}-AcH_{12}-AcH_{16}.

Для наиболее интересных предсказанных соединений ($R\bar{3}m$ -AcH_{10}, $I4/mmm$-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16}) была исследована зависимость параметров ЭФВ от давления. Полученные данные были проанализированы с помощью известного эмпирического уравнения, применяемого для описания свойств низкотемпературных сверхпроводников [30,31]

$$-ln\left(\frac{T_C}{\omega_{log}}\right) = CV^{-\varphi}, C > 0, \qquad (6\text{-}1)$$

где V – это объём, C и φ – параметры, которые были рассчитаны ранее для непереходных металлов (φ = 2,5 ± 0,6) [439,440]. Рассчитанное уменьшение T_C с

давлением (dT_C/dP) для AcH_{10} оказалось равным -1,21 К/ГПа (при 250 ГПа), что намного больше, чем для AcH_{12} (dT_C/dP = -0,263 К/ГПа при 250 ГПа), и для AcH_{16} – dT_C/dP = -0,433 К/ГПа при 250 ГПа (см. Рис. 6-7б). Для сравнения, производная критической температуры по давлению для CaH_6 равна - 0,33 К/ГПа [170]. Используя рассчитанные данные путём интерполяции зависимости $ln[T_c/\omega_{log}]$ функцией вида $a \times v^b$ был вычислен коэффициент φ =5,53 (AcH_{10}), 0,89 (AcH_{12}), 1,76 (AcH_{16}), который значительно отличается от значений, полученных ранее для низкотемпературных сверхпроводников. Экстраполяция зависимости $T_C(P)$ показана на Рис. 6-7б. Также было показано, что сверхпроводящие характеристики *I4/mmm*-AcH_{12} являются менее чувствительными к внешнему давлению. Слоистая структура $P\bar{6}m2$ -AcH_{16} приводит к существенно более высокому отклику плотности электронных состояний и сверхпроводящих свойств на изменение давления (увеличение почти в 2 раза при увеличении давления от 150 до 250 ГПа) (см. Табл. 6-1). Необычно высокое значение dT_C/dP для AcH_{10} может быть связано с метастабильностью этой фазы в диапазоне давлений 200-250 ГПа.

Исходя из схожести электронных конфигураций внешних орбиталей актиния и лантана, можно предположить наличие схожих причин и механизмов возникновения сверхпроводимости в недавно открытом LaH_{10} [20] и предполагаемом $R\bar{3}m$ -AcH_{10} (T_C = 226-251 К). Предпосылкой этому является структурное подобие между LaH_{10} и AcH_{10}, а также подобие электронных структур гидридообразующих металлов. Кроме AcH_{10} стабильными при различных давлениях являются еще две новые фазы: *I4/mmm*-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16}. Схожесть структуры LaH_{10} и AcH_{10} позволяет предполагать, что лантан может также образовывать гидриды со структурой, схожей с AcH_{12} и AcH_{16}, и эти (LaH_{12}, LaH_{16}) соединения могли быть пропущены в предыдущих теоретических исследованиях гидридов лантана [175].

6.3. Сверхпроводящие гидриды лантана под давлением

Как отмечалось ранее в Главе 1, теоретические работы по предсказанию ВТСП в системах La-H и Y-H [175] под давлением показали, что LaH_{10} и YH_{10} при давлении 300 ГПа могут обладать сверхпроводимостью при комнатной температуре (286-326 K). В экспериментах, сделанных Гебалле (Geballe) и др. [20], соединение $R\bar{3}m$-LaH_{10} было найдено при давлении ≤ 160-170 ГПа, а его полиморфная модификация $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} при более высоких давлениях [20]. Однако измеренная серия сверхпроводящих переходов с T_C равной 70 и 112 K [21], 210-215 K [21], 244-250 K [21,22] и 260-280 K [22] ставят под сомнение возможность существования только лишь одного сверхпроводящего высшего гидрида лантана при заданных условиях. Для разрешения отмеченных противоречий в данной части диссертационного исследования была построена и проанализирована высокобарная фазовая диаграмма гидридов лантана LaH_m (m = 4-11, 16). Также здесь приведены расчёты их сверхпроводящих характеристик, полученные с использованием расширения теории функционала электронной плотности для сверхпроводников (SCDFT) [482–484].

6.3.1. Стабильность гидридов лантана

Для определения термодинамически стабильных соединений гидридов лантана был проведён эволюционный поиск кристаллических структур при давлениях 50, 100, 150 и 200 ГПа. Полученные фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования изображены на Рис. 6-8. Стабильными соединениями являются те, которые находятся на линии декомпозиции, т.е. образуют её вершины (Maxwell convex hull construction). Так, при 50 ГПа стабильными были предсказаны следующие соединения: $Fm\bar{3}m$-LaH, $Pnma$-LaH_3, $Cmc2_1$-LaH_7 и Cc-LaH_9 (см. Рис. 6-8а). При 100 ГПа соединения LaH_7 и LaH_9 становятся метастабильными, в то время как 4 новых гидрида стабилизируются при данном давлении: Cm-LaH_2, $Cmcm$-LaH_3, $P\bar{1}$-LaH_5 и $P4/nmm$-LaH_{11} (см. Рис. 6-8б). При 150 ГПа химия гидридов лантана становится гораздо более разнообразной. Были предсказаны $P6/mmm$-LaH_2, $Cmcm$-LaH_3,

$I4/mmm$-LaH_4, $P\bar{1}$-LaH_5, $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} и $P6/mmm$-LaH_{16} (см. Рис. 6-8в). При 200 ГПа только 5 гидридов лантана остаются термодинамически стабильными: $P6/mmm$ -LaH_2, $Cmmm$ -La_3H_{10}, $I4/mmm$ -LaH_4, $Fm\bar{3}m$ -LaH_{10} и $P6/mmm$ -LaH_{16}. Полученные результаты согласуются с результатами более ранней работы [176], за исключением предсказания новых гидридов LaH, La_3H_{10} и LaH_{16}. Также было получено, что LaH_{10} является стабильным при давлениях выше 150 ГПа (что согласуется с экспериментальными данными [21,22]). Детальная информация о кристаллических структурах предсказанных гидридов лантана приведена в Табл. 13 (см. Приложение).

Стехиометрия 1:1 среди гидридов металлов является общей, например, U-H [26], Fe-H [25] и многие другие [34] имеют стабильные соединения данного состава при низких давлениях. $Fm\bar{3}m$-LaH имеет структурный тип NaCl, с расстоянием La-H равным 2,26 Å при 50 ГПа. В кристаллической структуре соединения $Pnma$ -LaH_3 атомы La имеют координационное число 10, и расстояние H-H, которое слишком длинное, чтобы считаться химической связью (2,28 Å при 50 ГПа). В структуре соединения $Cmc2_1$-LaH_7 атомы лантана имеют координационное число 13 и кратчайшее расстояние между атомами водорода равно 0,81 Å при 50 ГПа, что довольно близко к длине связи H-H в молекулярном водороде (0,74 Å).

Полученные результаты при 150 ГПа (см. Рис. 6-8в) соответствуют результатам раннего исследования [175], в котором соединения $P6/mmm$-LaH_2, $Cmcm$-LaH_3, $Immm$-LaH_4 и $P\bar{1}$-LaH_5 являются термодинамически стабильными. Тем не менее, было обнаружено, что декагидрид лантана $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} более стабилен, чем $R\bar{3}m$ -LaH_{10} при 150 ГПа. Фазовый переход $R\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3}m$ происходит уже при 128 ГПа, см. Рис. 12 в Приложении. Учитывая вклад ЭНК, давление фазового перехода сдвигается до 135 ГПа.

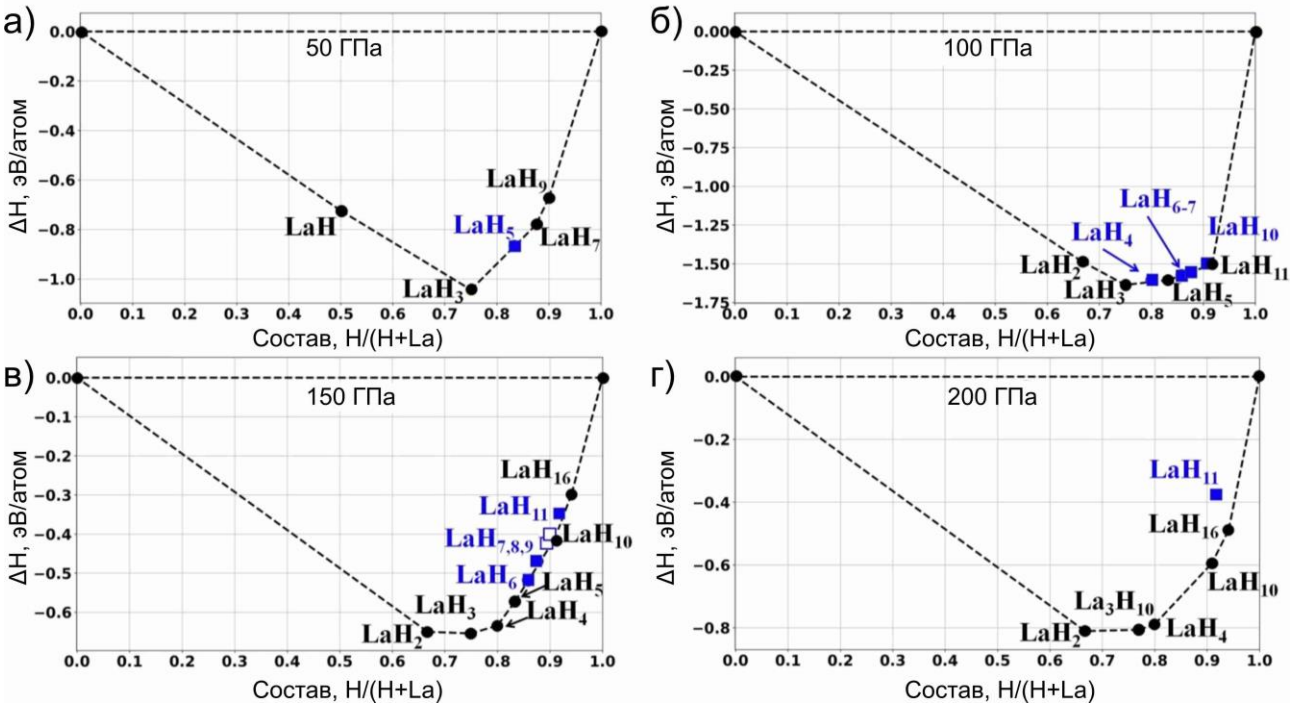


Рис. 6-8. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы La-H при давлениях а) 50, б) 100, в) 150 и г) 200 ГПа. Метастабильные соединения обозначены синим цветом, стабильные – чёрным цветом.

Другое отличие от предыдущих исследований заключается в том, что при 200 ГПа было предсказано стабильное соединение $Cmmm$-La_3H_{10}, но было упущено из рассмотрения в предыдущих исследованиях. Причина в том, что использованные методы рассматривали только определённые фиксированные (заданные вручную) стехиометрии, которые, как правило, являлись простыми (1:1, 1:2, 1:3 и др.), в то время как модуль переменного состава эволюционного алгоритма USPEX способен автоматически учитывать и обнаруживать самые нетривиальные стехиометрии, такие как La_3H_{10}. Это соединение структурно похоже на $Cmcm$-LaH_3, но имеет параметр решетки c в 3 раза больше, чем у LaH_3 (см. Табл. 13 в Приложении).

6.3.2. Сверхпроводящие свойства полиморфных модификаций LaH_{10}

Следующей частью исследования является расчёт характеристик сверхпроводимости и анализ свойств полиморфных модификаций декагидрида лантана.

Сверхпроводимость декагидрида лантана была экспериментально подтверждена в работах [21,22]. Экспериментальные исследования показали, что для LaH_{10} максимальное значение T_C ~ 251 K достигается при 168 ГПа [22] или T_C ~ 260 K при 180 ГПа [21]. Эти значения давления лежат в области стабильности кубической полиморфной модификации. Величина кулоновского псевдопотенциала μ^* для LaH_{10} была рассчитана с помощью расширения к теории функционала электронной плотности для сверхпроводников (SCDFT), которая оказалась равной 0,2 при 200 ГПа [32].

Для более полного исследования стабильности и свойств полиморфных модификаций декагидрида лантана была добавлена еще одна фаза, предсказанная в работе [20], имеющая пространственную группу симметрии $C2/m$. Кристаллические структуры исследуемых полиморфов декагидрида лантана изображены на Рис. 6-9а-в. Отличие кристаллических структур заключается в небольших искажениях подрешётки водорода, которые приводят к понижению симметрии. Общий структурный мотив подрешётки водорода изображён на Рис. 6-9г, который представляет из себя каркас H_{32}, окружающий каждый атом лантана в структуре. Обнаружено, что при высоких давлениях и температурах стабильной будет оставаться только $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} [32].

Для расчёта T_C, использовалось численное решение уравнения Элиашберга с $\mu^* = 0{,}2$ для обеих полиморфных модификаций $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} и $R\bar{3}m$-LaH_{10}. Было получено, что $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} имеет очень высокую постоянную ЭФВ $\lambda = 3{,}75$, что приводит к T_C = 271 K при 200 ГПа (Табл. 6-2).

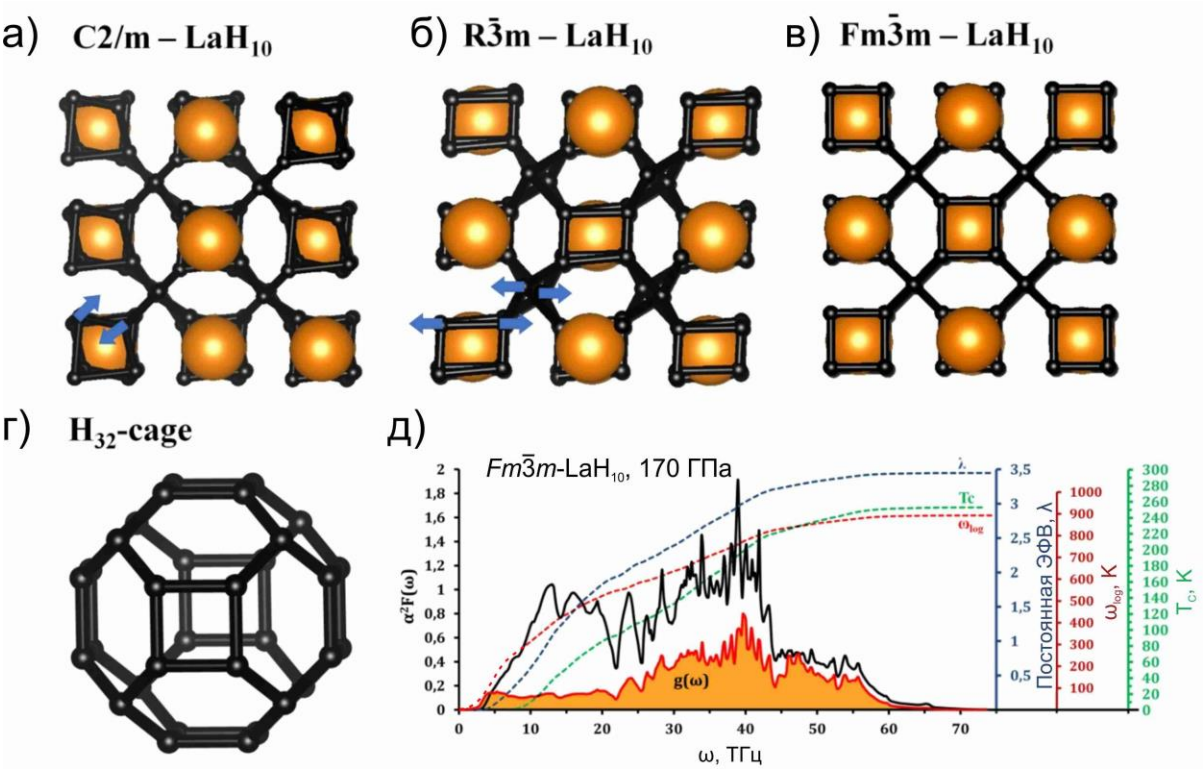


Рис. 6-9. Кристаллические структуры а) $C2/m$-LaH_{10}, б) $R\bar{3}m$-LaH_{10}, в) $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} и г) водородного каркаса H_{32}; д) спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (черный цвет), плотность фононных состояний $g(\omega)$ (оранжевый) и интегральные величины ω_{log} (красный), постоянной ЭФВ λ (синий), T_C (зелёный) для $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} при 170 ГПа.

При 200 и 250 ГПа, рассчитанные объёмы (30,4 и 28,5 Å^3 соответственно) для $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} и плотность электронных состояний (см. Табл. 6-2) позволили оценить постоянную Зоммерфельда γ (формула (2-104)), которая оказалась равной 0,016 и 0,011 Дж/моль·К^2 при 200 и 250 ГПа соответственно (см. Табл. 6-2). Полученные данные близки к постоянной Зоммерфельда для $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} (0,011 Дж/моль·К^2 [27], см. раздел 5.2) при 100 ГПа. Эти значения были использованы для расчёта $\mu_0 H_C(0)$ и $\Delta C/T_C$, приведённые в Табл. 6-2.

Табл. 6-2. Параметры сверхпроводящего состояния $Fm\bar{3}m$ -LaH_{10} при 170-250 ГПа и $R\bar{3}m$-LaH_{10} при 150, 165 ГПа, рассчитанные посредством решения уравнения Элиашберга с $\mu^* = 0{,}2$. γ – постоянная Зоммерфельда.

Параметры	$Fm\bar{3}m$-LaH_{10}			$R\bar{3}m$-LaH_{10}		
	170 ГПа	200 ГПа	210 ГПа	250 ГПа	150 ГПа	165 ГПа
N_f, состояний/с.е./эВ	0,82	0,77	0,75	0,73	0,89	0,81
λ	3,94	3,75	3,42	2,29	2,77	2,63
ω_{log}, K	801	906	851	1253	833	840
T_C, K	259	271*	249	246	203	197
$\Delta(0)$, мэВ	62,0	63,7	59,6	48,0	48,5	43,7
$\mu_0 H_C(0)$, T**	89,0	95,0	81,0	66,7	72,7	71,0
$\Delta C/T_C$, мДж/моль·K^2	31,5	44,7	34,5	33,4	42,8	25,7
γ, Дж/моль·K^2	0,019	0,016	0,015	0,011	0,018	0,018
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5,54	5,46	5,55	5,00	5,55	5,54

*SCDFT

**экспериментально измеренное значение $\mu_0 H_C(0)$ = 95-136 T [21]

Спектральная функция Элиашберга для кубического декагидрида лантана при давлении 170 ГПа изображена на Рис. 6-9г. Рассчитанные данные для давления 200 ГПа приведены на Рис. 13 (см. Приложение). При экспериментальном давлении 170 ГПа, рассчитанная T_C для кубической фазы оказалась равной 259 K (см. Табл. 6-2), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами, где T_C = 252 K [21,22]. Рассчитанная критическая температура для фазы $R\bar{3}m$-LaH_{10} равна 203 K при 150 ГПа (см. Табл. 6-2), что значительно ниже полученной для кубической модификации. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные Дроздовым и др. [21], могут быть объяснены синтезом не кубической, а тригональной фазы $R\bar{3}m$-LaH_{10}.

Дальнейшее исследование сверхпроводимости в $Fm\bar{3}m$ -LaH_{10} заключалось в изучении изотопного эффекта, т.е. в расчёте сверхпроводящих свойств декадейтерида лантана LaD_{10} и определении изотопного коэффициента. В гармоническом приближении ожидаемый изотопный коэффициент (β), рассчитанный по формуле Аллена-Дайнса (см. формулы (2-102) и (2-103) в

разделе 2.3.4), равен 0,48 ($\mu^* = 0{,}2$) для $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} при 200 ГПа и имеет аналогичное значение для фазы $R\bar{3}m$-LaH_{10}. Используя изотопный коэффициент β, можно определить критическую температуру декадейтеридов лантана. Так, для $Fm\bar{3}m$ -LaD_{10} $T_D = 2^{-\beta} \cdot T_H = 181$ K, и 154 K для $R\bar{3}m$ -LaD_{10}. Экспериментально измеренная T_C для $Fm\bar{3}m$ -LaD_{10} равна 168 K [21], что согласуется с предсказанными значениями.

6.3.3. Структура и свойства нового высшего гидрида $P6/mmm$-LaH_{16}

Наиболее важным результатом данного исследования является предсказание нового высшего гидрида лантана с гексагональной структурой – $P6/mmm$ -LaH_{16}, который является термодинамически стабильным при давлениях выше 150 ГПа (см. Рис. 6-8в). LaH_{16} имеет такой же состав как у ранее исследованного гидрида актиния AcH_{16}[28] (см. раздел 6.2), но другую кристаллическую структуру. Атомы лантана образуют ГПУ подрешётку, в которой каждый атом лантана координирован двенадцатью атомами водорода (см. Рис. 6-10а). Видно, что LaH_{16} имеет слоистую структуру, где между слоями водорода находятся слои металлического лантана. Один слой подрешётки водорода состоит из трёх параллельных слоёв атомов водорода, см. Рис. 6-10а. Расстояния между атомами водорода в первом, втором и третьем слоях при 150 ГПа равны 1,07, 1,02 и 1,07 Å соответственно. Расстояние между ближайшими атомами водорода между слоями равно 1,25 Å и эти слои образуют двумерную бесконечную решётку. Данные о кристаллической структуре приведены в Табл. 13 (см. Приложение).

Зонная структура и плотность электронных состояний при 250 ГПа изображены на Рис. 6-10б. $P6/mmm$-LaH_{16} проявляет очень слабую зависимость электронной плотности состояний от давления в диапазоне давлений 200-300 ГПа (см. Табл. 6-3). Рассчитанная спектральная функция Элиашберга для $P6/mmm$-LaH_{16} при 200 ГПа показана на Рис. 6-10в (для других давлений см. Рис. 14 в Приложении). Постоянная ЭФВ для LaH_{16} практически в 2 раза меньше значения для LaH_{10} (см. Табл. 6-3). Расчёты с помощью SCDFT показывают, что

T_C = 156 K при 200 ГПа. Важно отметить, что полученное значение критической температуры из метода SCDFT позволяет рассчитать значение кулоновского потенциала с помощью формулы Аллена-Дайнса (Allen-Dynes) [270,269]. Было получено, что для LaH_{16} кулоновский потенциал оказался значительно больше общепринятого интервала 0,1-0,15 и равен 0,41. Такое аномально высокое значение вызвано очень сложным поведением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми в интервале $E_F \pm 1$ эВ (см. Рис. 15 в Приложении).

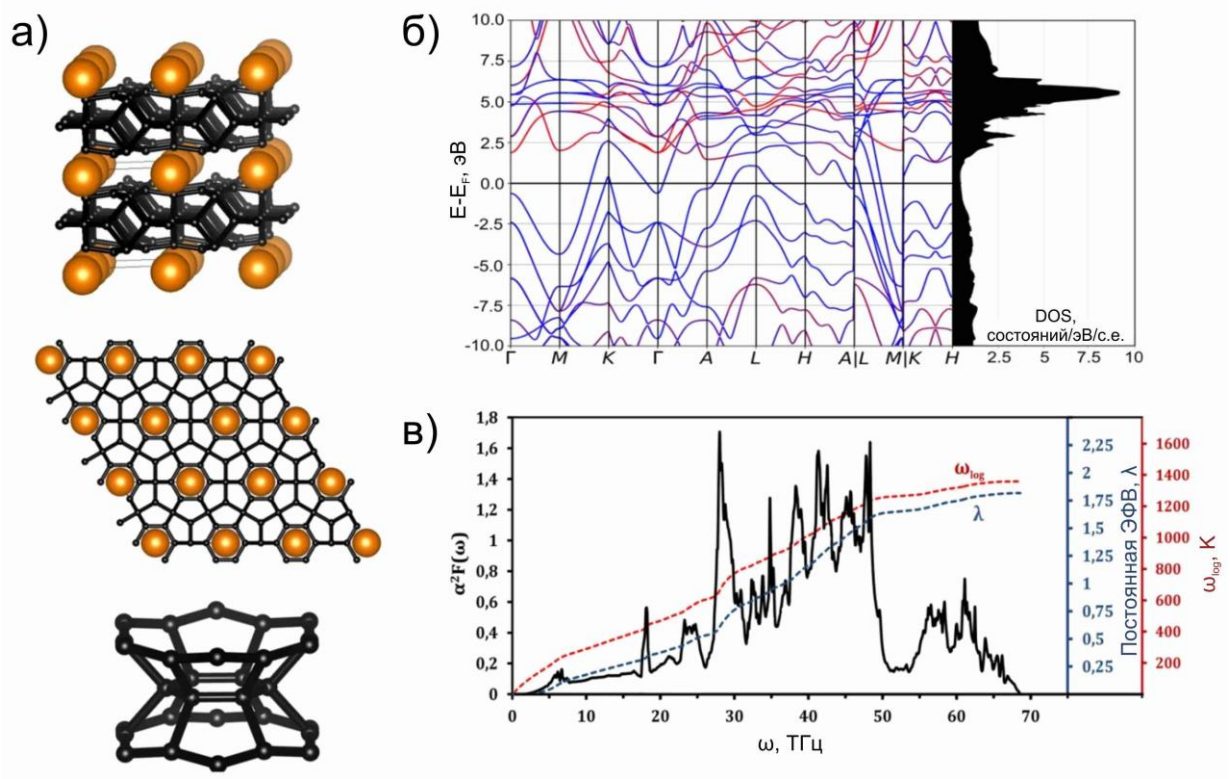


Рис. 6-10. а) Кристаллическая структура $P6/mmm$ -LaH_{16} при 150 ГПа; б) электронная зонная структура и плотность состояний LaH_{16} при 250 ГПа. Красным цветом выделен вклад La, синим – вклад водорода; в) спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (черный цвет) и интегральные ω_{log} (красный цвет), постоянная ЭФВ λ (синий цвет) $P6/mmm$-LaH_{16} при 200 ГПа.

Видно, что в отличие от плотности электронных состояний для LaH_{10}, которая является практически постоянной в выбранном диапазоне энергий, плотность состояний для LaH_{16} имеет сильную нелинейную зависимость, что и приводит к большому значению кулоновского потенциала μ^*. Таким образом,

численное решение уравнения Элиашберга для LaH_{16} проводилось с $\mu^* = 0{,}41$, а полученные параметры сверхпроводящего состояния приведены в Табл. 6-3. Видно, что T_C зависит от давления очень слабо dT_C/dP = -0,3 К/ГПа.

Табл. 6-3. Параметры сверхпроводящего состояния $P6/mmm$-LaH_{16} при 200, 250 и 300 ГПа, рассчитанные с помощью решения уравнения Элиашберга с $\mu^* = 0{,}41$. γ – постоянная Зоммерфельда, рассчитанная с помощью формулы (2-104).

Параметр	200 ГПа	250 ГПа	300 ГПа
N_f, состояний/с.е./эВ	0,53	0,51	0,52
λ	1,82	1,63	1,44
ω_{log}, K	1362	1511	1675
T_C, К	156	141	118
$\Delta(0)$, мэВ	29,6	25,7	20,2
$\mu_0 H_C(0)$, Т	35,0	29,9	23,6
$\Delta C/T_C$, мДж/моль·К^2	18,6	15,1	12,4
γ, мДж/моль·К^2	7,3	6,5	6,1
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	4,5	4,2	4,0

6.3.4. Другие сверхпроводящие высшие гидриды лантана

Основываясь на данных, полученных в работе Дроздова и др. [21], чистое соединение LaH_3 не является сверхпроводником во всём исследованном диапазоне давлений 0-200 ГПа, однако полученные высшие гидриды лантана являются металлическими и сверхпроводящими. Сверхпроводящие свойства всех предсказанных стабильных и метастабильных гидридов лантана были рассчитаны с использованием формула Аллена-Дайнса (Allen-Dynes) [270,269] в диапазоне давлений 150-180 ГПа, в котором проводился эксперимент [21].

Интересно отметить, что $I4/mmm$-LaH_4 обладает очень сильным ЭФВ (см. Табл. 6-4). При 150 ГПа рассчитанная T_C(A-D) оказалась равной 206 К и уменьшается до значения 186 К с увеличением давления до 180 ГПа ($dT_C/dP \approx$ - 0,67 К/ГПа). Таким образом, $I4/mmm$ -LaH_4 потенциально может объяснять сверхпроводящий переход при T_C = 215 К, наблюдаемый в эксперименте [21].

$P\bar{1}$-LaH_5 является стабильным при давлениях выше 150 ГПа (Рис. 6-8в) и имеет T_C в диапазоне 104-130 K при 150 ГПа (см. Табл. 6-4), которая практически не зависит от давления ($dT_C/dP \approx$ -0,033 K/ГПа). Наличие данного соединения в экспериментальном образце может объяснить сверхпроводящий переход при $T_C \sim$ 112 K [21].

Следующее соединение $R\bar{3}m$-LaH_6 является метастабильным, однако при давлении 150 ГПа оно находится очень близко к линии декомпозиции (выше на 6 мэВ/атом, см. Рис. 6-8в). Плотность электронных состояний практически не зависит от давления, и T_C увеличивается с увеличением давления $dT_C/dP \approx$ +0,73 K/ГПа, вследствие увеличения частоты фононных мод. Согласно проведённым расчётам, T_C данного соединения равно 211 K при давлении 180 ГПа (см. Табл. 6-4).

Табл. 6-4. Предсказанные сверхпроводящие характеристики стабильных и метастабильных гидридов лантана. Значение μ^* было выбрано равным 0,1 (0,15).

Соединение	P, ГПа	λ	N_f, состояний/ с.е./эВ	ω_{log}, K	T_C (A-D), K	$\mu_0 H_C(0)$, T
$I4/mmm$-LaH_4**	150	2,6	0,62	936	206 (179)	59 (52)
	180	1,6	0,56	1351	186 (157)	42(35)
$P\bar{1}$-LaH_5**	150	1,21	0,41*	1307	130 (104)	22 (17)
	180	1,15		1389	129 (102)	
$R\bar{3}m$-LaH_6	150	2,89	0,67*	765	189 (163)	58 (51)
	180	2,60		956	211 (183)	63 (55)
$C2/m$-LaH_7	150	2,94	0,53	894	223 (193)	61 (54)
	180	1,92	0,56	1102	185 (158)	45 (38)
$C2/m$-LaH_8***	150	1,56	0,46*	944	128 (107)	26 (21)
	180	1,53		950	127 (106)	
$P6_3/mmc$-LaH_9	150	2,75	0,85*	702	166 (144)	57 (50)
	180	2,98		708	180 (156)	62 (55)
$F\bar{4}3m$-LaH_9	150	2,92	0,57	802	199 (172)	56 (49)
$P4/nmm$-LaH_{11}	150	1,54	0,29	986	133 (111)	21 (17)

* нет зависимости от давления; ** стабильное соединение; *** из работы [175].

6.4. Методы расчёта

Поиск термодинамически стабильных гидридов железа осуществлялся с помощью модуля переменного состава эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX (см. раздел 2.4) при давлениях 0, 50, 100 и 150 ГПа, поиск стабильных гидридов актиния при давлениях 0, 50, 150, 250, 350 ГПа, гидридов лантана при давлениях 50, 100, 150 и 200 ГПа. Первое поколение для поиска (120 структур) было сгенерировано оператором произвольной симметрии, в то время как последующие поколения (100 структур в каждом) состояли из 20% произвольных структур, 80% поколения генерировалось операторами наследственности, мутации мягких мод и трансмутации. Для каждой рассматриваемой структуры в процессе поиска была проведена релаксация геометрии с использованием теории функционала электронной плотности (DFT) [350,351] с применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Для расчётов использовался программный пакет VASP [324–326]. Энергия обрезание плоских волн выбиралась равной 600 эВ, что является стандартным значением для соединений, состоящих их тяжёлых атомов металлов. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из *k*-точек проводилось с разрешением $2\pi \times 0.05\ \text{Å}^{-1}$. Влияние остовных электронов Ac на валентные волновые функции моделировалось с помощью скалярных релятивистских ультрамягких псевдопотенциалов [485]. Для атомов актиния в расчёте рассматривалась электронная конфигурация $6s^2p^6d^17s^2$. Стабильные кристаллические структуры элементарных соединений Fe и H были взяты из расчёта USPEX и из работ [486–488] и [461], соответственно, а для элементарного Ac и AcH_3 были взяты из работы [480].

Расчёт критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_C был проведён с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [268]. Фононные частоты и постоянная ЭФВ рассчитывались с помощью теории возмущений функционала электронной плотности [25], с

применением обобщённого градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного функционала [352]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 1100 эВ, т.к. расчёт ЭВФ требует большей точности.

Электронная зонная структура всех исследованных гидридов железа, актиния и лантана была рассчитана с использованием как VASP, так и QE, результаты расчётов которых показали хорошее согласие между собой. Сравнение плотностей электронных состояний, рассчитанных с помощь метода конечных смещений (VASP и PHONOPY [327,328]) и теорией возмущений функционала электронной плотности (QE) показало отличное согласие между собой.

Расчёт сверхпроводящих характеристик LaH_{10} и LaH_{16} также проводился методом теории функционала электронной плотности для сверхпроводников (SCDFT)[482,483]:

$$\Delta_{nk}(T) = -Z_{nk}(T)\Delta_{nk}(T) - \frac{1}{2}\sum K_{nkn'k'}(T)\frac{tanh\beta E_{n'k'}}{E_{n'k'}}\Delta_{n'k'}(T), \qquad (6\text{-}2)$$

где $E_{nk} = \sqrt{[\Delta_{nk}(T)]^2 + [\xi_{nk}]^2}$, а ξ_{nk} является собтственным значением энергии основного состояния гамильтониана $\hat{H}_e$ с индексом энергетической зоны n и идексом волнового вектора k. Параметр порядка $\Delta_{nk}(T)$ зависит от n и k, но не от частоты ω. В данном случае параметр порядка определяется иначе, чем в уравнении Элиашберга и пропорционален среднему значению $\langle c_{nk\uparrow}c_{n-k\downarrow}\rangle$, где $c_{nk\sigma}$ – опрератор уничтожения спинового состояния $nk\sigma$ [482]. В отличие от уравнения Элиашберга щелевое уравнение в SCDFT не сожержит в себе зависимость от ω. Отсутствие ω позволяет проводить обработку всех электронных состояний в широком энергетическом диапазоне ±30 эВ при сравнительно небольших вычислительных затратах и, следовательно, позволяет рассчитывать T_C без эмпирического кулонового потенциала μ^*. Более детальная информация о методе расчёта приведена в работе [32].

Кулоновский потенциал μ^*, в явном виде присутствует в уравнении Элиашберга и его приближённом решении – формуле Аллена-Дайнса. Его

значение количественно определяет влияние перенормированного кулоновского отталкивания [32]. Оно может быть оценено с помощью матричного элемента экранированного кулонового взаимодействия и энергетических зон электронов и фононов [489,490], но на практике оно определяется путём приведения расчётных величин в соответствие с экспериментальными данными или просто путем принятия типичных значений (например, ~0,10-0,13) из предыдущих результатов подгонки [269].

6.5. Выводы к главе

Использование эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX позволило исследовать неожиданно сложную и богатую химию гидридов железа при давлениях от 0 до 150 ГПа. Были спрогнозированы кристаллические структуры новых гидридов $P4/mmm$-Fe_3H_5, $Immm$-Fe_3H_{13}, $I4/mmm$-FeH_5 и $Cmmm$-FeH_6, которые являются стабильными при различных давлениях в диапазоне от 0 до 150 ГПа. Все предсказанные соединения принадлежат к одной полисоматической серии структур, образованных блоками из слоёв типа FeH и FeH_3. Для предсказанных супергидридов железа были рассчитаны электронные и сверхпроводящие характеристики. Было показано, что оба высших гидрида железа FeH_5 и FeH_6 имеют электронные характеристики, соответствующие двумерным металлам.

В системе гидридов актиния был выполнен компьютерный поиск стабильных кристаллических структур при давлениях до 350 ГПа, являющихся потенциальными ВТСП. Были предсказаны пять новых высокотемпературных сверхпроводников: $C2/m$-AcH_8, Cm- и $R\bar{3}m$-AcH_{10}, $I4/mmm$-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16}. Показано, что AcH_{10} имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние 251 K при 200 ГПа, AcH_{16} имеет T_C = 241 K при 110 ГПа.

Термодинамически стабильные и метастабильные гидриды лантана были предсказаны и детально исследованы с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX. При давлениях от 50 до 200 ГПа были найдены все ранее известные соединения, а также новый

высший гидрид *P*6/*mmm*-LaH_{16}. Были исследованы электронные, фононные и сверхпроводящие характеристики соединений LaH_m, где $m = 4, \ldots, 11, 16$. Исследованные соединения позволяют объяснить наблюдаемые в экспериментах сверхпроводящие переходы при температурах 70, 112 и 215 K [21]. Кроме того, новое соединение *P*6/*mmm*-LaH_{16} является потенциальным ВТСП с $T_C = 156$ K, критическим магнитным полем ~ 35 T и сверхпроводящей щелью 30 мэВ при давлении 200 ГПа.

ГЛАВА 7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ГИДРИДОВ ПО ПСХЭ

Прогресс последних лет в экспериментальном синтезе и измерениях сверхпроводящих свойств таких соединений как H_3S [19], H_3Se [160,165], Si_2H_6 [166], LaH_{10} [5-7], FeH_5 [167,168], UH_7 [26], CeH_9 [227,445], ThH_9 [30], ThH_{10} [30], PrH_9 [231], и NdH_9 [37] совместо с теоретическими предсказаниями LiH_8 [491], CaH_6 [170], BaH_6 [171], TaH_6 [172], ScH_9 [173], VH_8 [174], SrH_{10} [171], YH_{10} [175], LaH_{10} [175], ThH_{10} [27] и AcH_{10} [28] показывает важность и необходимость получения общего закона распределения сверхпроводящих свойств гидридов элементов по ПСХЭ им. Д.И. Менделеева. Ранее было предложено [28], что большинство ВТСП гидридов образованы металлами из граничных *s*/*p* и *s*/*d* блоков ПСХЭ. Возможной причиной этого является аномально высокое ЭФВ, вызванное уменьшением разницы в энергиях между *s*- и *d*-орбиталями атомов металлов под давлением [28].

В данной главе диссертационного исследования была использована идея о лабильности электронных орбиталей для предсказания новых ранее неизученных гидридов металлов. Были рассмотрены максимальные значения критических температур, достигаемых среди всех соединений, присутствующих в каждой системе M-H, при давлениях до 500 ГПа. Эти величины были выбраны в качестве целевых показателей, т.е. критическая температура выражается функцией $F = \max T_C(P, M_nH_m)$. Для тех систем, для которых не были найдены достоверные данные о стабильных гидридах были проведены дополнительные исследования по предсказанию кристаллической структуры и исследованию сверхпроводящих характеристик с использованием эволюционного алгоритма USPEX или разработанной нейронной сетью.

7.1. Период 4. K–Ca–Sc–Ti–V–Cr

Основные результаты и данные, найденные в литературе для 4го периода ПСХЭ, представлены в Табл. 7-1 и изображены на Рис. 7-1 в виде зависимости

максимальной T_C от количества валентных электронов элемента. Наибольшее значение T_C = 235 K достигается для $Im\bar{3}m$-CaH_6 [170]. Наилучшим ВТСП среди гидридов калия является $C2/c$-KH_6 с T_C = 70 K при давлении 166 ГПа, предсказанный Жоу (Zhou) и др. [492] (см. Табл. 7-1). Ожидается, что увеличение количества *d*-электронов в ряду Sc-Ti-V-Cr приведёт к плавному падению T_C: maxT_C(Sc-H) > maxT_C(Ti-H) > maxT_C(V-H) > maxT_C(Cr-H). Отсутствие каких-либо данных о стабильных супергидридах титана кроме TiH_2 с T_C = 6,7 K говорят о необходимости дополнительного поиска стабильных соединений в данной системе. Предсказанная T_C для VH_8 в работе [174] может быть переоценена (см. Рис. 7-1). Таким образом, были проведены дополнительные исследования стабильных кристаллических структур в системах K-H, Ca-H и Ti-H при давлениях 50, 100, 150 и 200 ГПа.

Гидриды (давление, ГПа)	λ	ω_{log}, K	maxT_C, K
KH_6 (166)	0,9	1165	70 [492]
CaH_6 (150)	2,7	-	235 [170]
ScH_9 (300)	1,94	1156	163 [173,447]
TiH_2 (0)	0,84	127	6,7 [230]
VH_8 (200)	1,13	876	71,4 [174]
CrH_3 (81)	0,95	568	37,1 [235]
Предсказанные в настоящей работе соединения			
KH_{10} (150)	1,34	1301	148
TiH_{14} (200)	0,81	1063	54

Табл. 7-1. Ранее предсказанные и синтезированные бинарные гидриды с максимальной T_C.

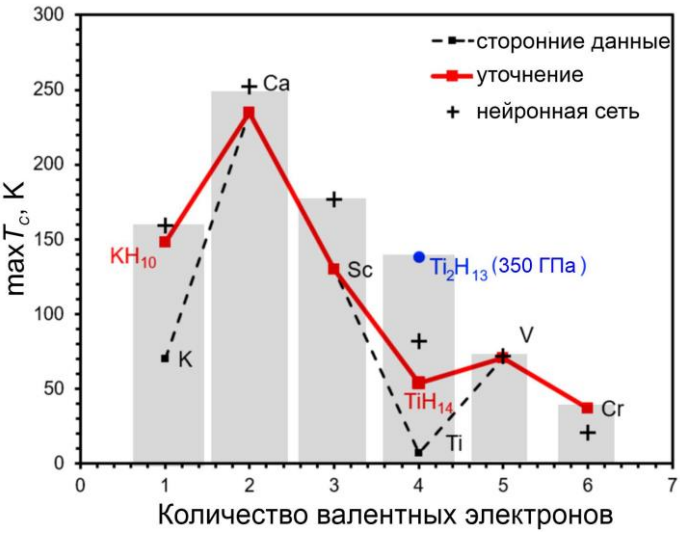


Рис. 7-1. Максимальная велична T_C для металлов 4го периода.

Вследствие того, что 3*d* электронная оболочка рассмотренного ряда элементов начинает заполняться электронами начиная с Sc, нами было выдвинуто предположение, что разница энергий между *s*- и *d*-орбиталями будет уменьшаться с увеличением давления. По аналогии с *d*-элементами высшие

гидриды калия и кальция также могут быть образованы при высоких давлениях (KH_n и CaH_n, где $n > 6$, т.е. $n = 10, 12 \ldots$).

Для подтверждения этой идеи был проведён эволюционный поиск стабильных гидридов калия и кальция при различных давлениях. Предсказанные термодинамически стабильные соединения представлены в Таблицах 7-2 и 7-3. Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы K-H при давлении 150 ГПа представлена на Рис. 7-2. Рассчитанные фазовые диаграммы для системы Ca-H при 50 и 150 ГПа, а также для системы K-H при 50 ГПа представлены на Рис. 24 и Рис. 25 соответственно.

Давление, ГПа	Стабильные соединения
50	*Imm*2-KH_{11} $Pm\bar{3}m$-KH *Cm*-KH_9 *Cmcm*-KH_5
150	*Immm*-KH_{10} *Immm*-KH_{12} $Pm\bar{3}m$-KH *Cmcm*-KH_5 *C*2/*m*-KH_2

Табл. 7-2. Предсказанные стабильные соединения в системе K-H

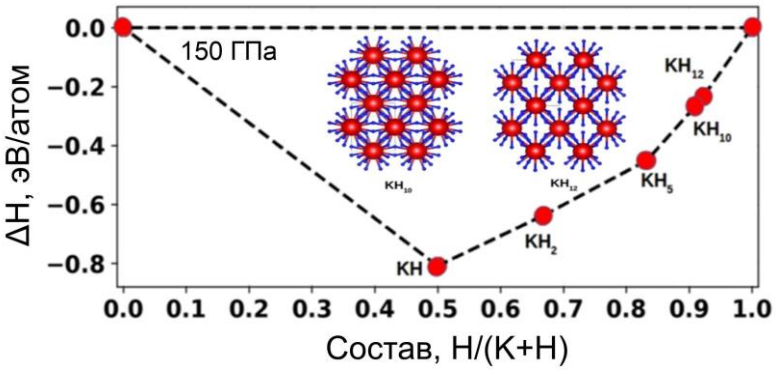


Рис. 7-2. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы K-H при давлении 150 ГПа.

В системе K-H были предсказаны новые высшие гидриды при различных давлениях, которые не были найдены в предыдущих теоретических работах [160,493]. Предсказанные в настоящей работе KH_5 и *Imm*2-KH_{11} являются полупроводниками с ЗЗ ~1 и 2,03 эВ, соответственно, при давлениях 100 и 50 ГПа (следует принимать во внимание систематическое занижение ЗЗ методами DFT-PBE). Сверхпроводящие свойства были изучены только для металлических соединений *Immm*-KH_{10} и *Immm*-KH_{12}. Получено, что *Immm*-KH_{10} обладает наибольше T_C = 148 K среди предсказанных соединений в системе K-H, в то время как *Immm*-KH_{12} имеет T_C = 116 K при давлении 150 ГПа.

Сравнение полученных результатов по предсказанию стабильных соединений в системе Ca-H с результатами работ [170,446] говорят о

возможности существования новых стабильных супергидридов *C*2/*m*-CaH_{12} и *C*2-CaH_{18}, которые были нами предсказаны в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа (Табл. 7-3). *C*2/*m*-CaH_{12} имеет T_C = 206 K и высокую постоянную ЭФВ λ = 2,16, в то время как *C*2-CaH_{18} имеет более низкую T_C = 88 K при 150 ГПа. Предсказанные супергидриды имеют более низкую T_C по сравнению с ранее предсказанным $Im\bar{3}m$ -CaH_6 [170], что является следствием большого количества водорода. Слишком большое количество водорода, приходящееся на один атом металла, не приводит к оптимальному уровню допирования водородной подрешётки, что приводит к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми, и соответственно, уменьшает T_C. Шао (Shao) и др. [494] недавно предсказали новый гидрид *C*2/*m*-CaH_9, имеющий T_C = 285 K при 400 ГПа.

Табл. 7-3. Предсказанные стабильные соединения в системе Ca-H.

Давление, ГПа	Стабильные соединения	Давление, ГПа	Стабильные соединения
0	*Pnma*-CaH_2	150	$Im\bar{3}m$-CaH_6 *P*1-CaH_6 *C*2-CaH_{18} *C*2/*m*-CaH_{12} *I*4/*mmm*-CaH_4 *P*6$_3$/*mmc*-CaH_2 *C*2/*m*-Ca_2H *Pm*-CaH
50	*I*4/*mmm*-CaH_4 *P*6$_3$/*mmc*-CaH_2 $R\bar{3}c$-Ca_3H $I\bar{4}3d$-Ca_3H_4		
100	*Pm*-CaH_2 *I*4/*mmm*-CaH_4 *C*2/*m*-CaH_8 $P\bar{1}$-CaH_{14} $I\bar{4}3d$-Ca_3H_4 $P\bar{1}$-$Ca_{12}H$	200	*C*2-CaH_{18} $Im\bar{3}m$-CaH_6 *Cmcm*-CaH_4 *Imma*-CaH_2 *P*6/*mmm*-CaH_2 $Pm\bar{3}m$-CaH

В системе Ti-H был предсказан новый стабильный супергидрид *C*2/*m*-TiH_{14}, который является термодинамически стабильным при давлении 200 ГПа (см. Табл. 17 в приложении) и имеет T_C = 54 K (Рис. 26 в приложении). Детальное исследование системы Ti-H было опубликовано в работе Жанг (Zhang) и др. [495], в котором показано, что стабильными также могут являться такие соединения, как *Immm*-Ti_2H_{13} и *C*2/*m*-TiH_{22}, которые обладают сравнительно высокими сверхпроводящими характеристиками: T_C достигает 149 и 110 K при

350 и 250 ГПа соответственно. Эта дополнительная информация приводит к сглаживанию резкого минимума зависимости max$T_C(N_d)$ при N_d = 4, что делает рассчитанную функцию более монотонной на участке от Ca до Cr (красная линия на Рис. 7-1).

Таким образом, проведение дополнительных эволюционных поисков стабильных соединений в системах K-H, Ca-H и Ti-H показали возможность существования новых супегидридов с высокой T_C. Данные, полученные с помощью разработанной нейронной сети (описание разработанной нейронной сети приведены в соответствующей публикации [34]), согласуются с рассчитанными значениями критических температур для выбранного ряда гидридов. Полученные данные подтверждают предложенную идею о достижении максимальной T_C для соединений с электронно лабильными элементами из s|d блоков ПСХЭ.

7.2. Период 5. Rb–Sr–Y–Zr–Nb–Mo–Tc

Большая часть гидридов металлов из 5го периода ПСХЭ была изучена ранее в работах [172,217,232,171,175] (Табл. 7-4). Однако на данный момент отсутствуют достоверные данные о сверхпроводящих свойствах гидридов Rb-H и Mo-H. Хупер (Hooper) и др. [496] исследовали гидриды рубидия (RbH_9-RbH_{14}) только при давлении 250 ГПа, но сверхпроводимость в них не была изучена. Методы машинного обучения совместно с методом поиска случайных кристаллических структур AIRSS [497] позволили предсказать структуру *C*2/*m*-RbH_{12} с критической температурой 133 K при давлении 150 ГПа. Полученное в работе [497] значение намного выше, чем предсказанное нами для системы Rb-H с помощью разработанной нами нейронной сети, которе равно 75 K (см. Рис. 7-3).

При давлении 300 ГПа в работе [171] была искусственно построена структура декагидрида стронция *Cmca*-SrH_{10} на основе ромбоэдрический структур молекулярного водорода, которая, тем не менее, имеет T_C = 259 K и

большую постоянную ЭФВ $\lambda = 3{,}08$. Этот результат свидетельствует о возможности найти в системе Sr-H ВТСП соединения.

Для этого нами был проведён эволюционный поиск при давлениях 50, 100 и 150 ГПа (Рис. 27 и Рис. 28 в Приложении), который показал возможность существования большого количества термодинамически стабильных и метастабильных высших гидридов стронция. При давлении 50 ГПа соединение *I*4/*mmm*-SrH_4, которое изоструктурно CaH_4 [446,498], является стабильным. Следует отметить большое количество низкосимметричных соединений, находящихся близко к линии декомпозиции. Гексагидрид стронция SrH_6 становится стабильным при давлении 100 ГПа, т.е. при намного более низком давлении, чем его структурный аналог $Im\bar{3}m$ -CaH_6 [170] (200 ГПа). Это соединение обладает высокой критической температурой при давлении 200 ГПа, которая может достигать 189 K.

Гидриды (Давление, ГПа)	λ	ω_{log}, K	$maxT_C$, K
SrH_{10} (300)	3,08	767	259 [171]
YH_{10} (300)	2,6	1282	323 [175]
ZrH (120)	0,71	295	10 [232]
ZrH_6 (295)	1,7	914	153 [499]
ZrH_{10} (250)	1,77	1068	198 [500]
NbH_4 (300)	0,82	938	38 [172]
TcH_2 (200)	0,52	736	11 [217]
Предсказанные в настоящей работе соединения			
ZrH_{16} (200)	1,19	852	88
SrH_6 (100)	1,65	1316	189

Табл. 7-4. Ранее предсказанные или синтезированные гидриды с максимальной критической температурой, период 5.

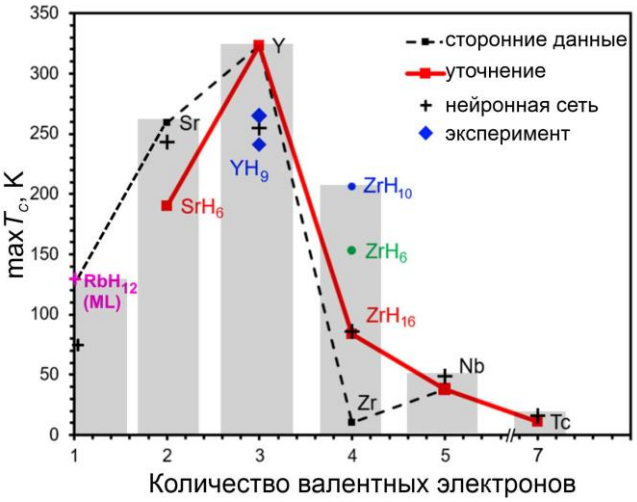


Рис. 7-3. Максимальная T_C гидридов металлов 5го периода ПСХЭ. Экспериментальные данные взяты из работ [229,501].

Максимальные значения критических температур для оставшихся гидридов металлов из 5го периода уменьшаются от 323 K для YH_{10} при давлении 250 ГПа [175] до 11 K для TcH_2 при 200 ГПа [217] (см. Рис. 7-3). При этом функция maxT_C не является монотонно убывающей из-за того, что в системе Zr-H известен только моногидрид циркония с $T_C = 10$ K. В работе [499] был

использован метод поиска случайных кристаллических структур, где было предсказано соединение $P2_1/c$-ZrH_6, имеющее T_C = 153 K при давлении 295 ГПа (зелёная точка на Рис. 7-3). Принимая во внимание неполноту имеющихся данных по системе Zr-H нами был проведён эволюционный поиск с стабильных гидридов циркония и изучены их сверхпроводящие характеристики. Были предсказаны различные гидриды при давленях до 250 ГПа, которые отличаются от ранее предсказанных в работе [499] (см. Рис. 29 в Приложении). Предсказанное нами молекулярное соединение $P\bar{1}$-ZrH_{16} является стабильным при давлениях выше 150 ГПа. Оно имеет структуру, близкую к супергидриду титана $P2_1/c$-TiH_{14}. Рассчитанная критическая температура для $P\bar{1}$ -ZrH_{16} оказалась равной 88 K. Принимая во внимание новое соединение ZrH_{16}, зависимость maxT_C от количества валентных электронов для металлов 5го периода ПСХЭ становится монотонно убывающей (красная линия на Рис. 7-3). Уточнённая зависимость согласуется с идеей об уменьшении максимальной T_C с увеличением количества электронов на внешних оболочках гидридообразующих атомов металлов. Недавние экспериментальные [502] и теоретические [500] исследования подтвердили существование кубических ZrH_3 и Zr_4H_{15} с T_C (эксп) < 7 K, а также $P6_3/mmc$-ZrH_{10} с $\lambda = 1{,}77$ и T_C = 198 K при давлении 250 ГПа. Полученные данные согласуются с зависимостью max$T_C(N_d)$. Следует также отметить, что предсказанное соединение $P6_3/mmc$-ZrH_{10} в работе [500] является термодинамически стабильным и также вносит изменения в рассчитанную фазовую диаграмму при 250 ГПа (Рис. 29 в Приложении).

7.3. Период 6. Cs–Ba–La–Hf–Ta

Имеющиеся дынные о сверхпроводящих характеристиках предсказанных и синтезированных гидридов металлов 6го периода ПСХЭ представлены на Рис. 7-4 и в Табл. 7-5. Шамп (Shamp) и др. [503] теоретически предсказали несколько новых соединений в системе цезий-водород: CsH_7 и CsH_{16}, которые предположительно являются стабильными при давлении 150 ГПа, но их сверхпроводящие характеристики не были рассчитаны. Методы машинного

обучения в совокупности с методом поиска случайных кристаллических струкутр AIRSS позволили авторам работы [497] предсказать низкосимметричное соединение CsH_7 с критической температурой 90 K при давлении 100 ГПа [497], что близко к результатам, полученным нами с помощью разработанной нейронной сети (65 K, см. Рис. 7-4). Детали работы нейронной сети и ее характеристики описаны в работе [34].

В системе Ba-H ранее предсказанное соединение BaH_6 [160] имеет T_C = 31-38 K при давлении 100 ГПа, в то время как гидрид ближайшего его соседа лантана (LaH_{10}) обладает T_C = 286 K при давлении 210 ГПа [175] (Рис. 7-4). В системе Hf-H известно только одной соединение HfH_2 с критической температурой 13 K при давлении 260 ГПа [504] (Рис. 7-4). В системе Ta-H кубический гидрид *Fdd*2-TaH_6 был предсказан при давлении 300 ГПа, обладающий критической температурой 136 K [234]. Резкое падение maxT_C для Hf (Рис. 7-4), аналогично падению, которое наблюдалось для гидридов циркония (Рис. 7-3), что указывает на недостаток данных о возможном существовании высших гидридов гафния при высоких давлениях.

Результаты проведённого эволюционного поиска стабильных соединений в системе Hf-H при различных давлениях приведены в Приложении (Рис. 30). Полученные данные говорят о возможности существования ранее неизвестных ВТСП высших гидридов гафния: *Amm*2-Hf_3H_{13} при давлении 100 ГПа с T_C = 43 K, и *C*2/*m*-HfH_{14} при давлении 300 ГПа с T_C = 76 K. Отметим, что недавнее исследование, проведённое Сие (Xie) и др. [500] говорит о возможности существования стабильного соединения *P*6$_3$/*mmc*-HfH_{10} с большой постоянной ЭФВ λ = 2,77 и T_C = 234 K при давлении 250 ГПа, что соответствует предложенной зависимости max$T_C(N_d)$.

Гидрид (Давление, ГПа)	λ	ω_{log}, K	maxT_C, K
BaH_6 (100)	0,77	878	38 [493]
LaH_{10} (210)	3,41	848	286 [175]
LaH_{10} (170)	-	-	250-260 [21,22]
HfH_2 (260)	0,87	-	13 [504]
HfH_{10} (250)	2,77	677	234 [500]
TaH_6 (300)	1,56	1151	136 [234]
Предсказанные в настоящей работе соединения			
HfH_{14} (300)	0,93	1138	76
BaH_{12} (135)	2,64	927	214

Табл. 7-5. Ранее предсказанные или синтезированные гидриды с максимальной критической температурой, период 6.

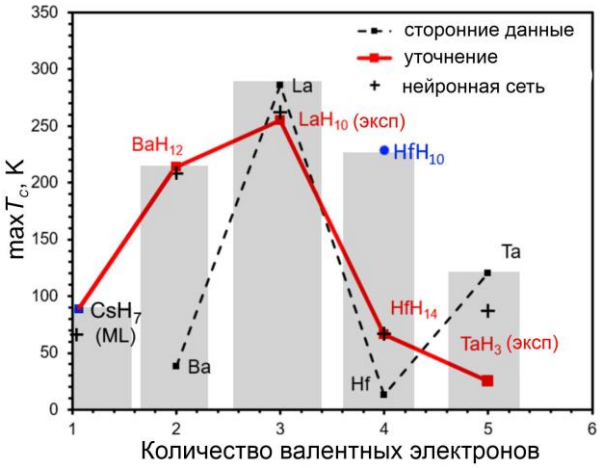


Рис. 7-4. Максимальная T_C гидридов металлов 6го периода ПСХЭ. Экспериментальные данные для LaH_{10} и TaH_3 взяты из работ [21,22,505]. Данные для *hcp*-HfH_{10} взяты из работы [500].

Ожидается, что в системе Ba-H должны присутствовать высшие гидриды, такие, как BaH_{10} и BaH_{12}, которые ранее были предсказаны и получены для гидридов редкоземельных элементов. Барий является ближайшим соседом лантана, а соединение LaH_{10} обладает рекордно высокой критической температурой [21,22]. Поэтому вполне ожидаемо, что в системе Ba-H должы быть найдены высшие гидриды с похожими характеристиками сверхпроводимости. Предварительные экспериментальные результаты (неопубликованы) подтверждают существование тетрагональной фазы BaH_{12}, которая является стабильной при давлении больше 120 ГПа, с предсказанной критической температурой до 214 K (Рис. 7-4).

Стабильность соединения *Fdd*2-TaH_6 (maxT_C = 136 K при давлении 300 ГПа) также ставится под сомнение. Жуанг (Zhuang) и др. [234] провели предсказание кристаллических структур TaH_n (n = 1-6) с использованием собственного кода ELocR, где было рассмотрено лишь ограниченное количество структур-кандидатов. Однако, при таком высоком давлении могут существовать и другие низкоэнергетические соединения (не рассмотренные в работе [234]),

которые приведут к дестабилизации *Fdd*2-TaH_6. В самом деле, сравнение системы Ta-H с соседними V-H, Nb-H и Hf-H показывает, что maxT_C(Ta-H) должна находиться в интервале 40-90 K. Недавние экспериментальные исследования системы Ta-H не подтвердили существование каких-либо высших гидридов тантала, только были синтезированы $TaH_{\sim 3}$ и $TaH_{\sim 2}$ [505]. Дополнительные теоретические исследования системы Ta-H, проведённые в работе Ли (Li) и др. [506] свидетельствуют о потенциальном существовании соединения $P2_1/c$-TaH_5 с maxT_C = 23 K (100 ГПа), которое является высшим супергидридом тантала.

7.4. Лантаноиды и актиноиды

Высшие гидриды лантаноидов представляют особый интерес, потому что теоретически предсказанный LaH_{10} [175] с рекордно высокой критической температурой был синтезирован экспериментально [21,22], что подтвердило предсказания. Пенг (Peng) и др. [176] провели теоретические исследования гидридов лантаноидов, сконцентрировавшись на вопросах образования клатратоподобных соединений из водорода. Предполагая, что гипотетические соединения REH_n (RE – rare earth, n = 8-10) являются термодинамически стабильными при давлениях от 100 до 200 ГПа Пенг (Peng) и др. [176] рассчитали их T_C. Для гидридов церия и празеодима T_C оказалась равной ~ 56 K. Проведённые нами исследования показали похожие результаты: для гидрида $P6_3mc$-CeH_6 была получена T_C = 51 K. Недавние теоретические и экспериментальные исследования структуры, проведённые Сальке (Salke) и др. [169] также показывают, что $P6_3/mmc$-CeH_9 должен иметь λ = 2,30, ω_{log} = 740 K и T_C = 117 K при давлении 200 ГПа.

Чтобы получить более точную информацию о сверхпроводящих характеристиках гидридов лантаноидов и актиноидов в данной работе был проведён эволюционный поиск термодинамически стабильных соединений в системах M-H (M =La, Pr, Nd, Ce, и др.). Более подробная информация может быть найдена в соответствующей публикации [34].

Основываясь на полученных результатах, гидриды лантаноидов в основном имеют более низкую постоянную ЭФВ и являются слабыми сверхпроводниками по сравнению с другими гидридами металлов. Рассчитанные значения критических температур для исследованных соединений монотонно уменьшаются с увеличением заполнения *f*-орбиталей атомов металлов (Рис. 7-5). Двигаясь по ПСХЭ от легких лантаноидов к тяжёлым, можно наблюдать исчезновение сверхпроводимости для гидридов металлов с наполовину заполненными *d*- и *f*-орбиталями (Mn – d^5, Re – d^5, Eu – f^7, Am – f^7). Затем наблюдается “вторичная волна” сверхпроводимости с дальнейшим заполнением *d*- и *f*-орбиталей. Мы считаем, что это происходит вследствие известной стабильности гидридов металлов с наполовину заполненными *d*- и *f*-оболочками [34]. Таким образом, эти атомы будут обладать противоположными свойствами по сравнению с электронно лабильным атомами, приводящими к возникновению сверхпроводимости в гидридах.

Значительная разница в кристаллической структуре гидридов *d*- и *f*-элементов наглядно представлена в опубликованной нами работе [34]. Высшие гидриды *d*-элементов (Y, La, Ac и Th) в большинстве случаев образуют кубические кристаллические структуры, такие как ГЦК XH_{10}. Добавление двух или более *f*-электронов приводит к изменению кристаллической стурктуры: кубический мотив XH_8 становится преобладающим для большинства высших гидридов при давлении 150 ГПа [34].

Новый эффект – образование слоистых гидридных структур, где слои водорода состоят из соединённых вместе девятиугольников – была предсказана структура $P\bar{6}m2$-ErH_{15} [34]. Ближайший аналог этой структуры был найден для гидрида актиния $P\bar{6}m2$ -AcH_{16} [28]. Водородные девятиугольники не были обнаружены ни у одного из гидрида металлов, рассмотренных в данной работе. Лютеций, элемент с полностью заполненной *f*-оболочкой имеет лишь один *d*-электрон. Однако он не является аналогом d^1-элементов Sc-Y-La-Ac, т.к. вклад *f*-орбиталей в электронную структуру гидридов лютеция по прежнему значительный. Предсказанное соединение LuH_{13} состоит и молекулярных

фрагментов и является полупроводником как и многие другие гидриды тяжёлых лантаноидов и актиноидов.

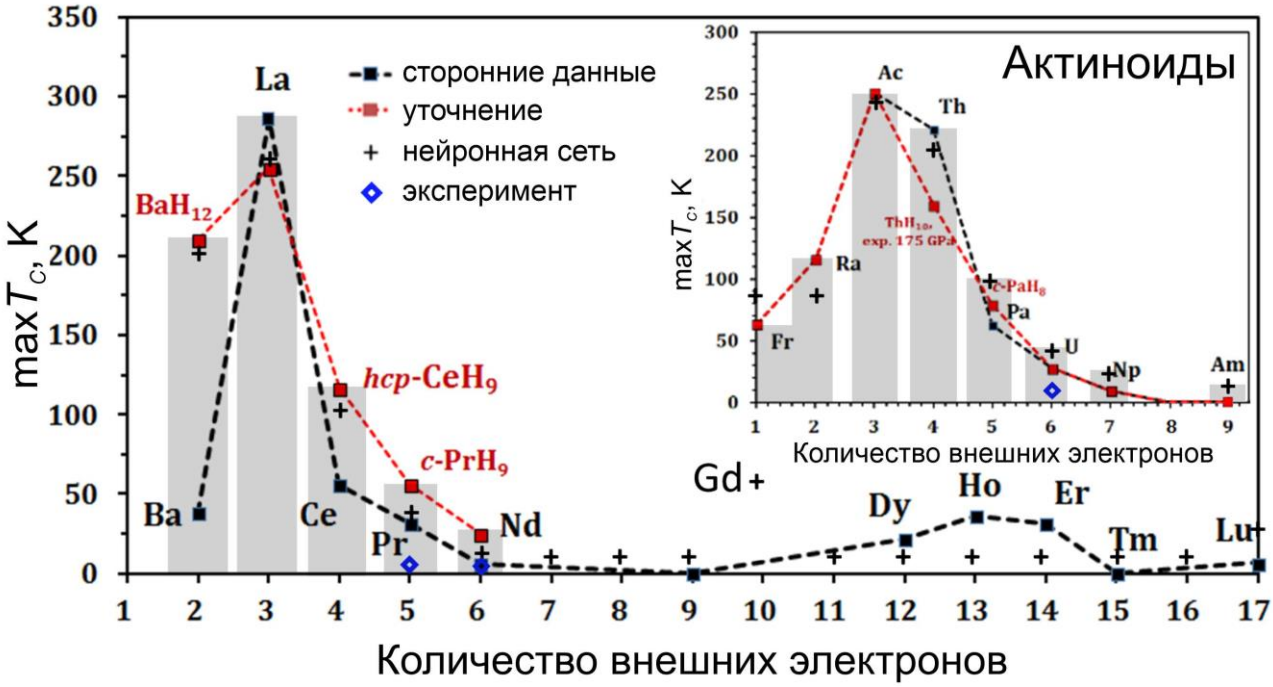


Рис. 7-5. Максимальная критическая температура (maxT_C) в гидридах лантаноидов и актиноидов как функция количества внешних электронов атомов металлов. Хорошо прослеживается «вторичная волна» сверхпроводимости у тяжёлых лантаноидов. Недавние экспериментальные данные о T_C для ThH_{10}, PrH_9, NdH_9 и UH_7 взяты из работ [30,227,445,507].

Увеличение количества *f*-электронов в лантаноидах оказывает негативное влияние на сверхпроводимость. Нами были исследованы гидриды Pa-H, Np-H, Am-H и Cm-H в дополнение к уже исследованным системам Ac-H [28], Th-H [27,30] и U-H [26] (см. Табл. 7-6) для подтверждения общей зависимости уменьшения maxT_C с увеличением количества *f*-электронов, показанной на Рис. 7-5. Элементы Pr ($4f^36s^2$) и Pa ($5f^26d^17s^2$) имеют одинаковое количество *d*- и *f*-электронов, но T_C(Pa-H) > T_C(Pr-H) [508]. Это происходит вследствие того, что более локализованные *f*-электроны подавляют сверхпроводимость в большей степени по сравнению с *d*-электронами (см. работу [34]).

Исследования гидридов актиноидов позволяют предположить, что критическая температура будет уменьшаться с увеличением общего количества

d- и *f*-электронов. Наибольшее значение T_C среди гидридов актиноидов наблюдается для системы Ac-H – 251 K. Монотонное уменьшение критической температуры начинается с гидридов актиния и падает до нуля в случае гидридов америция, вследствие увеличения количества *d*- и *f*-электронов (вставка к Рис. 7-5).

Табл. 7-6. Сверхпроводящие характеристики предсказанных высших гидридов. Критические температуры рассчитаны с использованием формулы Аллена-Дайнса [270] при значении $\mu^* = 0{,}1$.

Соединения	*P*, ГПа	λ	ω_{log}, K	T_C, K	$N(E_F)$, эВ$^{-1}$с.е.$^{-1}$	$\mu_0 Hc$, Т	Δ, мэВ
*C*2/*m*-TiH_{14}	200	0,81	1063	54	0,87	12	8,8
Immm-KH_{10}	150	1,34	1301	148	0,40	27	27,9
*C*2/*m*-CaH_{12}	150	2,16	1074	206	0,62	55,7	45
$P2_1/c$-ZrH_{16}	200	1,19	852	88	0,75	41,7	16,2
*Amm*2-Hf_3H_{13}	100	1,10	497	43	0,33	6,4	7,6
*C*2/*m*-HfH_{14}	300	0,93	1138	76	0,37	11,3	12,8
*P*4/*nmm*-FrH_7	100	1,08	745	64	0,15	6,4	11,3
*C*2/*m*-RaH_{12}	200	1,36	998	116	0,51	22	23
*I*4/*mmm*-BaH_{12}	135	2,66	927	214	0,30	43	49

7.5. Обсуждение и выводы

Все лантаноиды были объединены в одну группу вследствие схожести их физических и химических свойств (электронная структура, координационное число, атомные радиусы, электроотрицательность и др.). Кристаллическая структура и состав гидридов лёгких лантаноидов, как правило, не слишком разнообразны (Рис. 7-6). Чрезвычайно сильная зависимость максимальной критической температуры от количества *d*- и *f*-электронов является неожиданным результатом данной работы. Несмотря на одинаковую кристаллическую структуру и одинаковое давление стабилизации металлической подрешётки водорода в соединениях $Fm\bar{3}m$-PrH_8, $Fm\bar{3}m$-NdH_8 и $Fm\bar{3}m$ -TmH_8, они обладают совершенно разными характеристиками сверхпроводящего состояния (см. работу [34]). Таким образом, присутствие

атома лантаноида в смеси с водородом является необходимым условием появления сверхпроводимости.

Физический смысл полученной зависимости maxT_C(N_{d+f}) может быть получен из идеи электронного допирования водородной подрешётки. Вследствие того, что количество *d*- и *f*-электронов в атомах лантаноидов увеличивается, перенос заряда с металла на водород (рассчитанный с помощью теории Бейдера (Bader)) уменьшается [170]. В свою очередь уменьшение количества электронов в водородной подрешётке приводит к ослаблению сверхпроводимости. Следует отметить, что в данном исследовании проводились расчёты без учёта магнитного порядка (большинство гидридов не обладают магнитным порядком). В случае появления магнитного порядка (например, гидриды неодима и празеодима [37]), сверхпроводимость может быть полностью подавлена. Этот факт усиливает введенное в настоящей работе утверждение о зависимости максимальной критической температуры от природы гидридобразующего металла.

Используя данные из работ [27,28,32,170,173,447,456,492,509–513] для систем La-H, Y-H, Ca-H, K-H, Ac-H, Th-H и Sc-H была получена зависимость критической температуры maxT_C от количества атомов водорода *n* в соединении с составом XH_n (Рис. 7-6). Наибольшее значение maxT_C достигается для состава с $n = 6…12$, в частности для $n = 10$ (Y, La, Th, Ac). Дальнейшее увеличение *n* (> 12) часто приводит к образованию молекулярных гидридов с низкой T_C.

Наибольшее значение T_C обычно соответствует переносу заряда с металла на водородную подрешётку, равному ~0,3*e* на один атом водорода [176]. Например, для CaH_6 и MgH_6 величина переноса заряда равна 0,33*e*, для YH_{10} и LaH_{10} – 0,30*e*, а для ThH_{10} – 0,40*e*. Эти дополнительные электроны ослабляют связь H-H и их количество достаточно для разрыва молекулы. Следует отметить, что любой электрон, добавленный в молекулу H_2 занимает антисвязывающую молекулярную орбиталь. Кроме того, молекулярные H_2-группы в полигидридах невыгодны для ВТСП.

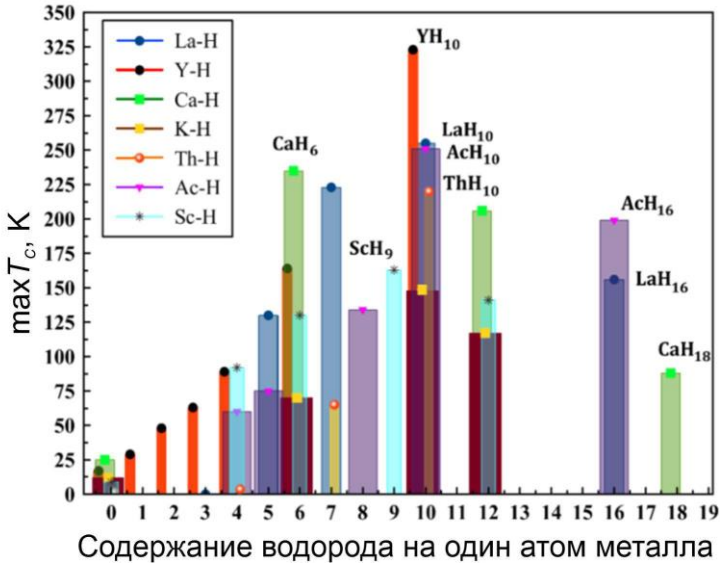


Рис. 7-6. Максимальное значение T_C в зависимости от количества водорода, приходящегося на один атом металла в соединении XH_n, рассчитанное с использованием формулы Аллена-Дайнса.

Рассматривая ВТСП гидриды из ряда YH_{10}-LaH_{10}-AcH_{10}, можно отметить, что у них плотность электронных состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) равна 10-12 Ry/ячейку при давлении 200-250 ГПа. Отклонение от этого значения приведёт к сильному уменьшению сверхпроводящих характеристик (Рис. 7-7а).

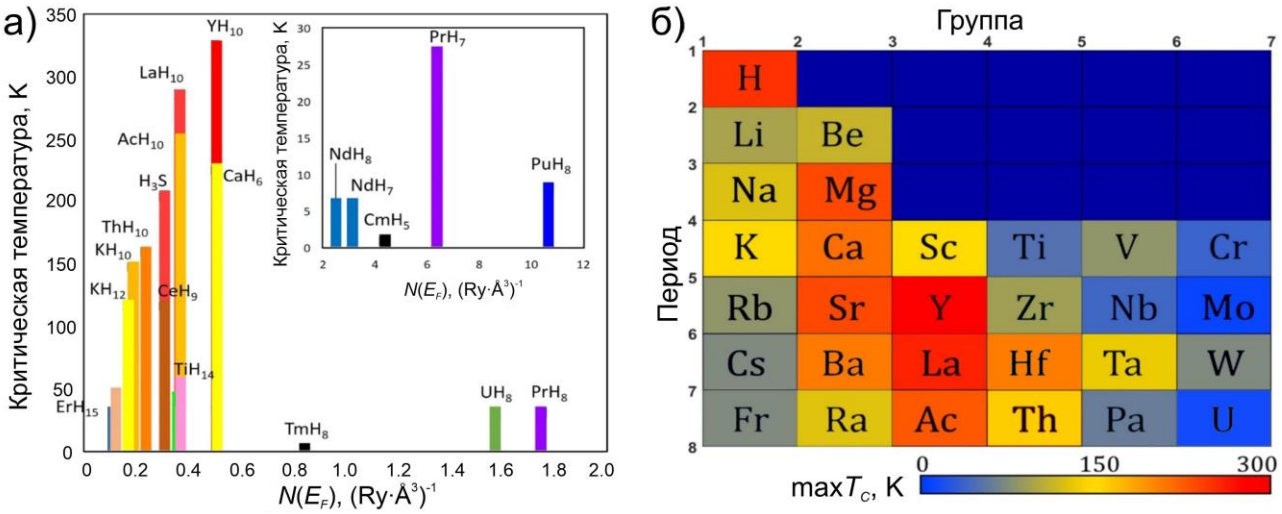


Рис. 7-7. а) Максимальная T_C в зависимости от электронной плотности состояний на уровне Ферми для исследованных гидридов металлов; б) распределение maxT_C гидридов металлов по левой части ПСХЭ.

Геометрический профиль распределения сверхпроводящих характеристик гидридов металлов по ПСХЭ изображён на Рис. 7-7б. Область наибольшей T_C располагается вдоль «пояса лабильности», находящегося между 2й и 3й группами, и сдвигается к 4й группе для более тяжёлых элементов.

На основе полученных данных и закономерностей можно сделать вывод, что наилучшие сверхпроводниковые соединения гидридов металлов можно ожидать найти в области *s-p, s-d, p-d, d-f* блоков Периодической системы химических элементов им. Д.И. Менделеева (Рис. 7-8).

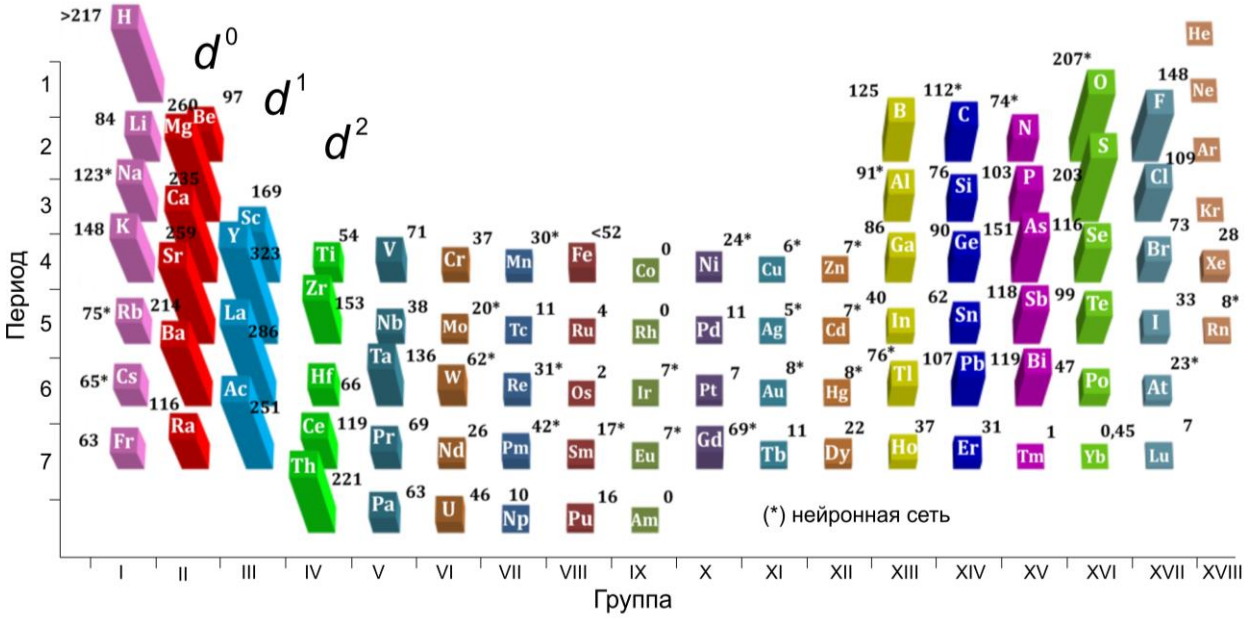


Рис. 7-8. Периодическая система химических элементов им. Д.И. Менделеева, показывающая распределение сверхпроводящих характеристик бинарных гидридов. Для каждой бинарной системы взят материал с наибольшей T_C при давлении его термодинамической стабильности. Данные, отмеченные * были получены разработанной нейронной сетью.

Проведённое исследование является важной частью работы по установлению взаимосвязи между химическим составом и сверхпроводящими характеристиками бинарных гидридов металлов, которое имеет явную корреляцию с электронной структурой гидридообразующего металла. Было показано, что большинство сверхпроводящих гидридов с высокой T_C сосредоточено в области d^1f^0-элементов ПСХЭ среди металлов с минимальным

количеством *d*-, *f*-электронов. С увеличением числа *d*-, *f*-электронов сверхпроводящие свойства гидридов металлов становятся менее выраженными, возможно, из-за увеличения электронного допирования подрешётки водорода, что приводит к ослаблению связи H-H. Большие группы высокотемпературных гидридных сверхпроводников связаны с конкретными металлами, лежащими на стыках *p*, *d*, *f*-групп элементов (*p*-*d*, *s*-*p*).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Диссертация посвящена компьютерному поиску, квантово-химическому расчёту и анализу кристаллической структуры и физических свойств соединений и материалов, перспективных для многих отраслей промышленности, включая добывающую, обрабатывающую промышленность и сильноточную электронику. Полученные данные позволяют определить взаимосвязь между составом, кристаллической структурой и физическими свойствами потенциальных сверхтвёрдых и сверхпроводящих соединений.

В диссертационной работе впервые были проведены следующие исследования:

1. проведен эволюционный поиск и комплексное теоретическое исследование фазовой диаграммы боридов вольфрама. Предсказан новый высший борид вольфрама WB_5 с уникальной температурной стабильностью и оптимальным сочетанием высокой твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости. Оценены условия экспериментального синтеза данного соединения;
2. проведён целенаправленный лабораторный синтез предсказанного пентаборида вольфрама и получены компакты на основе высших боридов вольфрама. Измерены механические характеристики полученных компактов, которые превосходят твёрдый сплав ВК6. Проведено изучение кристаллической структуры синтезированных образцов и детальный её анализ, который показал, что синтезированный материал является нестехиометричным соединением с составом WB_{5-x} и структурным мотивом WB_5. Определены области возможного применения компактов из WB_{5-x}, связанные с пародоразрушающим инструментом;
3. выполнен эволюционный поиск новых кристаллических соединений на основе боридов, карбидов и нитридов хрома, обладающих высокой твёрдостью с использованием метода глобальной оптимизации USPEX. Для наиболее перспективных соединений исследованы стабильность и механические свойства;

4. исследована фазовая диаграмма боридов молибдена с использованием метода глобальной оптимизации USPEX. Предсказан и всестороннее исследован новый высший борид молибдена MoB_5 с оптимальным сочетанием твёрдости и трещиностойкости;
5. разработана решёточная модель, описывающая структурные особенности высших боридов молибдена MoB_x ($3 \leq x \leq 9$), которая позволяет исследовать стабильность структур с промежуточными составами. Показано, что термодинамически стабильными структурами высших боридов молибдена являются соединения с $4 \lesssim x \leq 5$ в зависимости от температуры;
6. предсказаны и исследованы стабильные и метастабильные соединения боридов гафния. Исследования их механических и структурных особенностей показали, что за их высокую твёрдость отвечает не столько большая концентрация бора в соединении, как считалось ранее, сколько структура подрешётки бора в нём;
7. построена карта распределения твёрдых и сверхтвёрдых материалов, позволяющая определить материал с необходимым набором таких механических характеристик как твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость;
8. с помощью компьютерного моделирования детально исследованы электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана под давлением от 0 до 500 ГПа. Полученные данные говорят об их потенциальной сверхпроводимости при температурах ниже 60 K;
9. в сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги (Carnegie Institution) в Вашингтоне были экспериментально синтезированы потенциальные ВТСП гидриды урана под давлением и исследованы их области стабильности;
10. исследована высокобарная фазовая диаграмма гидридов тория в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа, определено давление стабилизации предсказанных соединений, необходимое для последующих

экспериментальных исследований. Предсказан новый высший гидрид тория ThH_{10}, обладающий уникальным сочетанием высокой T_C и самым низким давлением стабилизации среди супергидридов металлов;

11. проведён целенаправленный экспериментальный синтез предсказанных гидридов тория под давлением. Успешно синтезированы ThH_{10}, ThH_9, ThH_6 и ThH_4, предсказанные теоретически. Измерены уравнения состояния для синтезированных соединений и проведены измерения зависимости удельного сопротивления от температуры. Все полученные экспериментальные данные говорят о том, что ThH_{10} является ВТСП с рекордно низким давлением стабилизации по сравнению с другими полигидридами металлов, что согласуется с проведёнными расчётами;
12. рассчитана фазовая диаграмма гидридов лантана под давлением для объяснения противоречий в сторонних экспериментальных данных по синтезу декагидрида лантана и исследованию его сверхпроводящих свойств. Рассчитаны сверхпроводящие характеристики предсказанных новых соединений различными методами компьютерного моделирования, которые объясняют множественные сверхпроводящие переходы;
13. проведён эволюционный поиск гидридов актиния под давлением, которые являются потенциальными ВТСП. Исследованы фазовая диаграмма, области температурной стабильности, сверхпроводящие свойства предсказанных соединений;
14. анализ сторонних данных и данных, полученных в диссертационном исследовании по сверхпроводящим свойствам гидридов металлов, позволил получить общие правила распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ, которые показывают наиболее перспективные области ПСХЭ для дальнейшего синтеза новых соединений на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою личную глубокую признательность коллегам, без которых данная работа не могла состояться: проф., к.ф.-м.н. А.Р. Оганову, акад., д.ф.-м.н., В.В. Бражкину, д.ф.-м.н. А.А. Осипцову, д.ф.-м.н. П.Б. Сорокину, д.т.н. В.И. Бугакову, д.ф.-м.н. Д.Г. Квашнину, проф. А. Гончарову, проф. С. Лобанову, к.ф.-м.н. И.А. Трояну, д.ф.-м.н. В.М. Пудалову, д.ф.-м.н. В.Ю. Фоминскому, к.х.н. А.Г. Ивановой, к.ф.-м.н. О.А. Соболевскому, к.ф.-м.н. А.В. Садакову, к.ф.-м.н. Ю.А. Квашниной, к.ф.-м.н. Д.В. Рыбковскому, к.ф.-м.н. А.А. Захаряну, к.т.н. В.П. Филоненко, к.т.н. И.И. Зиброву, к.ф.-м.н. Г.М. Квашнину, к.х.н. А.М. Абакумову, Д.В. Семенку, В. Свитлюку, А.И. Самцевичу, З.Ш. Аллахари, а также руководству Сколковского института науки и технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solozhenko V.L., Dub S.N., Novikov N.V. Mechanical properties of cubic BC_2N, a new superhard phase // Diam. Relat. Mater. 2001. Vol. 10, № 12. P. 2228–2231.
2. Solozhenko V.L., Gregoryanz E. Synthesis of superhard materials // Mater. Today. 2005. Vol. 8, № 11. P. 44–51.
3. Solozhenko V.L. et al. Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC_5 // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 1. P. 015506.
4. Frye K. Polysomatism // Mineralogy. Boston, MA: Springer US, 1981. P. 411–412.
5. Computational Materials Discovery / ed. Oganov A.R., Saleh G., Kvashnin A.G. Royal Society of Chemistry, 2018. 456 p.
6. Oganov A.R. et al. Structure prediction drives materials discovery // Nat. Rev. Mater. 2019. Vol. 4. P. 331–348.
7. Blank V. et al. Ultrahard and superhard phases of fullerite C_{60}: Comparison with diamond on hardness and wear // Diam. Relat. Mater. 1998. Vol. 7. P. 427–431.
8. Blank V. et al. Mechanical properties of different types of diamond // Diam. Relat. Mater. 1999. Vol. 8, № 8–9. P. 1531–1535.
9. Popov M., Kulnitskiy B., Blank V. 3.20 - Superhard Materials Based on Fullerenes and Nanotubes A2 - Sarin, Vinod K. // Comprehensive Hard Materials. Oxford: Elsevier, 2014. P. 515–538.
10. Andrievski R.A. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2001. Vol. 19. P. 447–452.
11. Haines J., Léger J.M., Bocquillon G. Synthesis and Design of Superhard Materials // Annu. Rev. Mater. Res. 2001. Vol. 31. P. 1–23.
12. Brookes C.A., Brookes E.J. Diamond in perspective: a review of mechanical properties of natural diamond // Diam. Relat. Mater. 1991. Vol. 1, № 1. P. 13–17.
13. Li Y. et al. High-Energy Density and Superhard Nitrogen-Rich B-N Compounds // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 115, № 10. P. 105502.
14. He C. et al. Z-BN: a novel superhard boron nitride phase // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14, № 31. P. 10967–10971.
15. Groover M.P. Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems. John Wiley & Sons, 2010. 1027 p.
16. Чувильдеев В.Н et al. Высокопрочные ультрамелкозернистые материалы на основе карбида вольфрама, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания // Письма в ЖТФ. 2015. Vol. 41, № 8. P. 86–94.
17. Kvashnin A.G., Allahyari Z., Oganov A.R. Computational discovery of hard and superhard materials // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126, № 4. P. 040901.
18. Duan D. et al. Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-Tc superconductivity // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. P. 6968.
19. Drozdov A.P. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system // Nature. 2015. Vol. 525, № 7567. P. 73–76.

20. Geballe Z.M. et al. Synthesis and Stability of Lanthanum Superhydrides // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 57, № 3. P. 688–692.
21. Drozdov A.P. et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures // Nature. 2019. Vol. 569, № 7757. P. 528.
22. Somayazulu M. et al. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures // Phys. Rev. Lett. 2019. Vol. 122, № 2. P. 027001.
23. Kvashnin A.G. et al. Computational Search for Novel Hard Chromium-Based Materials // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8, № 4. P. 755–764.
24. Kvashnin A.G. et al. New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9, № 12. P. 3470–3477.
25. Kvashnin A.G. et al. Iron Superhydrides FeH_5 and FeH_6: Stability, Electronic Properties, and Superconductivity // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 8. P. 4731–4736.
26. Kruglov I.A. et al. Uranium polyhydrides at moderate pressures: prediction, synthesis, and expected superconductivity // Sci Adv. 2018. Vol. 4, № 10. P. eaat9776.
27. Kvashnin A.G. et al. High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10, № 50. P. 43809–43816.
28. Semenok D.V. et al. Actinium Hydrides AcH_{10}, AcH_{12}, and AcH_{16} as High-Temperature Conventional Superconductors // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9, № 8. P. 1920–1926.
29. Xie C. et al. Stable and hard hafnium borides: A first-principles study // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125, № 20. P. 205109.
30. Semenok D.V. et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH10: Synthesis and properties // Mater. Today. 2020. Vol. 33. P. 36–44.
31. Rybkovskiy D.V. et al. Structure, Stability and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society, 2020. Vol. 11, № 7. P. 2393–2401.
32. Kruglov I.A. et al. Superconductivity of LaH_{10} and LaH_{16} polyhydrides // Phys Rev B. 2020. Vol. 101. P. 024508.
33. Квашнин А.Г., Самцевич А.И. Фазовые переходы в моноборидах вольфрама // Письма В ЖЭТФ. 2020. Vol. 111, № 6. P. 380–387.
34. Semenok D.V. et al. On Distribution of Superconductivity in Metal Hydrides // Curr Opin Solid State Mater Sci. 2020. P. 100808.
35. Kvashnin A.G. et al. WB_{5-x}: Synthesis, Properties, and Crystal Structure. New Insights Into the Long-Debated Compound // Adv Sci. 2020. P. 200775.
36. Kvashnin A.G. et al. Computational Search for New W–Mo–B Compounds // Chem. Mater. American Chemical Society, 2020. Vol. 32, № 16. P. 7028–7035.
37. Zhou D. et al. High-Pressure Synthesis of Magnetic Neodymium Polyhydrides // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2020. Vol. 142, № 6. P. 2803–2811.
38. Liu A.Y., Cohen M.L. Prediction of New Low Compressibility Solids // Science. 1989. Vol. 245. P. 841–842.

39. Niu C., Lu Y.Z., Lieber C.M. Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride // Science. 1993. Vol. 261. P. 334–337.
40. Han L. et al. Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 106. P. 221902.
41. Zhong M.-M., Huang C., Tian C.-L. The structural stabilities, mechanical properties and hardness of chromium tetraboride: Compared with low-B borides // Int. J. Mod. Phys. B. 2016. P. 1650201.
42. Chung H.-Y. et al. Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure // Science. 2007. Vol. 316, № 5823. P. 436–439.
43. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solozhenko V.L. Comment on “Synthesis of Ultra-Incompressible Superhard Rhenium Diboride at Ambient Pressure” // Science. 2007. Vol. 318, № 5856. P. 1550–1550.
44. Zhong M.-M. et al. Phase Stability, Physical Properties, and Hardness of Transition-Metal Diborides MB_2 (M = Tc, W, Re, and Os): First-Principles Investigations // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 10643–10652.
45. Zhang M. et al. Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 14. P. 6722–6725.
46. Liang Y. et al. An unusual variation of stability and hardness in molybdenum borides // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, № 18. P. 181908.
47. Itoh H. et al. Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22, № 8. P. 2811–2815.
48. Gu Q., Krauss G., Steurer W. Transition Metal Borides: Superhard versus Ultra-incompressible // Adv. Mater. 2008. Vol. 20, № 19. P. 3620–3626.
49. Zhao E. et al. Phase stability and mechanical properties of tungsten borides from first principles calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12, № 40. P. 13158–13165.
50. Mohammadi R. et al. Tungsten tetraboride, an inexpensive superhard material // Proc. Natl. Acad. Sci. 2011. Vol. 108, № 27. P. 10958–10962.
51. Aydin S., Ciftci Y.O., Tatar A. Superhard transition metal tetranitrides: XN_4 (X = Re, Os, W) // J. Mater. Res. 2012. Vol. 27, № 13. P. 1705–1715.
52. Cheng X.-Y. et al. Computational materials discovery: the case of the W–B system // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2014. Vol. 70, № 2. P. 85–103.
53. Munro R.G. Material Properties of Titanium Diboride // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2000. Vol. 105, № 5. P. 709–720.
54. Chu K., Lu Y.H., Shen Y.G. Structural and mechanical properties of titanium and titanium diboride monolayers and Ti/TiB_2 multilayers // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516, № 16. P. 5313–5317.
55. Stone D.S., Yoder K.B., Sproul W.D. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation // J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 1991. Vol. 9, № 4. P. 2543–2547.
56. Čekada M. et al. Comparison of structural and chemical properties of Cr-based hard coatings // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 151–152. P. 31–35.

57. Coltters R.G., Belton G.R. High temperature thermodynamic properties of the chromium carbides Cr7C3 and Cr3C2 determined using a galvanic cell technique // Metall. Trans. B. Vol. 15. P. 517–521.
58. Kok Y.N., Hovsepian P.Eh. Resistance of nanoscale multilayer C/Cr coatings against environmental attack // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 3596–3605.
59. Cheng F., Wang Y., Yang T. Microstructure and wear properties of Fe–VC–Cr_7C_3 composite coating on surface of cast steel // Mater. Charact. 2008. Vol. 59. P. 488–492.
60. Xie J.Y. et al. Atomistic study on the site preference and thermodynamic properties for $Cr_{23-x}Fe_xC_6$ // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 5305–5312.
61. Loubière S. et al. Elaboration, microstructure and reactivity of Cr_3C_2 powders of different morphology // Mater. Res. Bull. 1995. Vol. 30. P. 1535–1546.
62. Jellad A., Labdi S., Benameur T. On the hardness and the inherent ductility of chromium carbide nanostructured coatings prepared by RF sputtering // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 483. P. 464–467.
63. Motono H. et al. Simultaneous Synthesis and Sintering of Chromium Carbide (Cr_7C_3) Powder by Spark Plasma Sintering Method // J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 2003. Vol. 50. P. 372–376.
64. Esteve J. et al. Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 188–189. P. 506–510.
65. Li Y. et al. The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 5242–5249.
66. Post B., Glaser F.W., Moskowitz D. Transition metal diborides // Acta Metall. 1954. Vol. 2. P. 20–25.
67. Lundström T. Transition Metal Borides // Boron and Refractory Borides / ed. Matkovich D.V.I. Springer Berlin Heidelberg, 1977. P. 351–376.
68. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. // Handbook of Refractory Compounds | Gregory Samsonov | Springer. 1980. P. 182.
69. Knappschneider A. et al. Possible Superhardness of CrB_4 // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 540–542.
70. Niu H. et al. Structure, bonding, and possible superhardness of CrB_4 // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 144116.
71. Okada S. et al. Synthesis and Some Properties of a New Chromium Boride Cr_2B_3 // Pac. Sci. Rev. 2012. Vol. 14. P. 97–102.
72. Wang S. et al. Crystal structures, elastic properties, and hardness of high-pressure synthesized CrB_2 and CrB_4 // J. Superhard Mater. 2014. Vol. 36. P. 279–287.
73. Andersson S., Lundström T. The crystal structure of CrB_4 // Act Chem Scand. 1968. Vol. 22. P. 3103–3110.
74. Zhang R.F. et al. Crystal Field Splitting is Limiting the Stability and Strength of Ultra-incompressible Orthorhombic Transition Metal Tetraborides // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 23088.
75. Kiessling R. The Crystal Structures of Molybdenum and Tungsten Borides // Acta Chem Scand. 1947. Vol. 1. P. 839–916.
76. Kieffer R., Benesovsky F. Hartstoffe. Wien: Springer-Verlag, 1963.

77. English J.J. binary and ternary phase diagrams of columbium, molybdenum, tantalum, and tungsten,. Includes 1961 First Report edition. PN, 1963.
78. Kaufman L. et al. Coupled pair potential, thermochemical and phase diagram data for transition metal binary systems-VII // Calphad. 1984. Vol. 8, № 1. P. 25–66.
79. Duschanek H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system boron-tungsten (B-W) // J. Phase Equilibria. 1995. Vol. 16, № 2. P. 150–161.
80. Okamoto H., Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams requiring further studies // J. Phase Equilibria. 1994. Vol. 15, № 5. P. 500–521.
81. Okada S., Kudou K., Lundström T. Preparations and Some Properties of W_2B, δ-WB and WB_2 Crystals from High-Temperature Metal Solutions // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34, № 1R. P. 226.
82. Woods H.P., Wawner F.E., Fox B.G. Tungsten Diboride: Preparation and Structure // Science. 1966. Vol. 151, № 3706. P. 75–75.
83. Lech A.T. et al. Structure of superhard tungsten tetraboride: A missing link between MB_2 and MB_{12} higher borides // Proc. Natl. Acad. Sci. 2015. Vol. 112, № 11. P. 3223–3228.
84. Chen X.-Q. et al. Electronic and Structural Origin of Ultraincompressibility of 5d Transition-Metal Diborides MB_2 (M=W, Re, Os) // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 19. P. 196403.
85. Zhang H.-Y. et al. First-Principles Predictions of Phase Transition and Mechanical Properties of Tungsten Diboride under Pressure // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 13. P. 7397–7403.
86. Frotscher M. et al. M_2B_5 or M_2B_4? A Reinvestigation of the Mo/B and W/B System // Z. Für Anorg. Allg. Chem. 2007. Vol. 633, № 15. P. 2626–2630.
87. Veblen D.R. Polysomatism and polysomatic series: A review and applications // Am. Minaralogist. 1991. Vol. 76. P. 801–826.
88. Koval'chenko M.S. et al. Some physical properties of the higher borides of molybdenum and tungsten // J. Common Met. 1979. Vol. 67, № 2. P. 357–362.
89. Anishchik V.M., Dorozhkin N.N. Electronic Structure of TiB_2 and ZrB_2 // Phys. Status Solidi B. Vol. 160, № 1. P. 173–177.
90. Kawanowa H. et al. Formation of monolayer graphite at the WB_2(0001) surface // Surf. Sci. 2000. Vol. 454–456. P. 49–54.
91. Bodrova L.G., Koval'chenko M.S., Serebryakova T.I. Preparation of tungsten tetraboride // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1974. Vol. 13, № 1. P. 1–3.
92. Voss L.F. et al. Annealing and Measurement Temperature Dependence of W2B- and W_2B_5-Based Rectifying Contacts to p-GaN // J. Electron. Mater. 2007. Vol. 36, № 4. P. 384–390.
93. Gromilov S.A. et al. Investigation of W_2B and β-WB high-temperature phases in coatings produced by a shaped charge explosion // J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51, № 6. P. 1126–1131.
94. Khor K.A., Yu L.G., Sundararajan G. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding // Thin Solid Films. 2005. Vol. 478, № 1. P. 232–237.

95. Bartels S. et al. Precipitation of W_2B_5 and β-WB from $Ti_{0.3}W_{0.4}Cr_{0.3}B_2$ solid solutions // Mater. Lett. 2008. Vol. 62, № 23. P. 3836–3838.
96. Usta M. et al. The characterization of borided pure tungsten // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 2–3, № 194. P. 330–334.
97. Dong H. et al. Compressibility and strength of nanocrystalline tungsten boride under compression to 60 GPa // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111, № 12. P. 123514.
98. Mohammadi R. et al. Toward Inexpensive Superhard Materials: Tungsten Tetraboride-Based Solid Solutions // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134, № 51. P. 20660–20668.
99. Rau J.V. et al. Superhard Tungsten Tetraboride Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Method // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3, № 9. P. 3738–3743.
100. Rudy E., Benesovsky F., Toth L. Untersuchung der Dreistoffsysteme der Va-und VIa-* Metalle mit Bor und Kohlenstoff. // Z Met. 1963. Vol. 54, № 6. P. 345–353.
101. Kayhan M. et al. Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W2B4 // Solid State Sci. 2012. Vol. 14, № 11. P. 1656–1659.
102. Chretien A., Helcorsky J. Sur les borones de molybdone et de tungstene MoB_4, et WB_4, Composes Nouveaux. // CR Acad Sci Paris. 1961. Vol. 252. P. 742–744.
103. Romans P.A., Krug M.P. Composition and crystallographic data for the highest boride of tungsten // Acta Crystallogr. 1966. Vol. 20, № 2. P. 313–315.
104. Nowotny H., Haschke H., Benesovsky F. Bor-reiche Wolframboride // Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 1967. Vol. 98, № 3. P. 547–554.
105. Lundström T., Rosenberg I. The crystal structure of the molybdenum boride $Mo_{1-x}B_3$ // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 6, № 2. P. 299–305.
106. Zeiringer I. et al. Crystal Structure of W1−xB3 and Phase Equilibria in the Boron-Rich Part of the Systems Mo-Rh-B and W-{Ru,Os,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt}-B // J. Phase Equilibria Diffus. 2014. Vol. 35, № 4. P. 384–395.
107. Xie M. et al. Exploring the high-pressure behavior of superhard tungsten tetraboride // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, № 6. P. 064118.
108. Cheng X. et al. Interstitial-boron solution strengthened WB_{3+x} // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, № 17. P. 171903.
109. Kiessling R. The Borides of Some Transition Elements // Acta Chem Scand. 1950. Vol. 1. P. 209–227.
110. Steinitz R., Binder I., Moskowitz D. System molybdenum-boron and some properties of the molybdenum // Trans Am Inst Min Met. Pet Eng. 1952. Vol. 194. P. 983–387.
111. Spear K.E., Liao P.K. The B−Mo (Boron-Molybdenum) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. Vol. 9, № 4. P. 457–466.
112. Tang H. et al. Boron-rich Molybdenum Boride with Unusual Short-Range Vacancy Ordering, Anisotropic Hardness, and Superconductivity // Chem. Mater. 2019.
113. Rogl P., Potter P.E. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Hafnium-Boron // Calphad. 1988. Vol. 12, № 3. P. 207–218.

114. Pan Y. et al. Phase stability and mechanical properties of hafnium borides: A first-principles study // Comput. Mater. Sci. 2015. Vol. C, № 109. P. 1–6.
115. Akopov G., Yeung M.T., Kaner R.B. Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, № 21. P. 1604506.
116. Akopov G. et al. Stabilization of HfB_{12} in $Y_{1-x}Hf_xB_{12}$ under Ambient Pressure // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 10. P. 5051–5055.
117. Zhang G. et al. First-principles investigation on crystal structure and physical properties of HfB_4 // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2017. Vol. 723. P. 802–810.
118. Korozlu N. et al. The elastic and mechanical properties of MB_{12} (M = Zr, Hf, Y, Lu) as a function of pressure // J. Alloys Compd. Elsevier, 2013. Vol. 546. P. 157–164.
119. Failamani F. et al. High Temperature FeB-type Phases in the Systems Ta-{Ti,Zr,Hf}-B // J. Phase Equilibria Diffus. 2015. Vol. 36, № 6. P. 620–631.
120. Huang B. et al. Structural, anisotropic elastic and thermal properties of MB (M=Ti, Zr and Hf) monoborides // Ceram. Int. 2015. Vol. 5 Part B, № 41. P. 6831–6843.
121. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) // J. Phase Equilibria. 1997. Vol. 18, № 1. P. 24.
122. Xu X. et al. Dependence of the elastic properties of the early-transition-metal monoborides on their electronic structures: A density functional theory study // Phys. B Condens. Matter. 2013. Vol. 419. P. 105–111.
123. Miao N. et al. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta3B4-type structure: A class of hard and refractory materials // Comput. Mater. Sci. 2011. Vol. 50, № 4. P. 1559–1566.
124. Huang L.-H. et al. Prediction of HfB_3 from first-principles calculations: crystal structures, stabilities, electronic properties and hardnesses // Mol. Phys. 2019. Vol. 117, № 5. P. 547–556.
125. Zhang G. et al. First-principles investigation on crystal structure and physical properties of HfB_4 // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 723. P. 802–810.
126. Chang Jing et al. Structural, elastic, mechanical and thermodynamic properties of HfB_4 under high pressure // R. Soc. Open Sci. Vol. 5, № 7. P. 180701.
127. Pan Y. et al. Phase stability and mechanical properties of hafnium borides: A first-principles study // Comput. Mater. Sci. 2015. Vol. 109. P. 1–6.
128. Cheng T., Li W. The Temperature-Dependent Ideal Tensile Strength of ZrB2, HfB2, and TiB2 // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98, № 1. P. 190–196.
129. Zapata-Solvas E. et al. Mechanical properties of ZrB_2- and HfB_2-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33, № 7. P. 1373–1386.
130. Goncharov A.A., Dub S.N., Agulov A. V. Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB_2 and Hf-B-N films // Phys. Met. Metallogr. SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2013. Vol. 114, № 1. P. 95–101.
131. Bsenko L., Lundström T. The high-temperature hardness of ZrB_2 and HfB_2 // J. - Common Met. 1974. Vol. 34, № 2. P. 273–278.
132. Li Q. et al. Anomalous Stress Response of Ultrahard WB_n Compounds // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 115, № 18. P. 185502.

133. Pan Y. et al. Correlation between hardness and bond orientation of vanadium borides // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 88. P. 47377–47382.
134. Pan Y., Lin Y. Influence of B Concentration on the Structural Stability and Mechanical Properties of Nb–B Compounds // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 40. P. 23175–23183.
135. Zhi-Qian Chen , Peng Yu-Si, Hu Meng, Li Chun-Mei L.Y.-T. Elasticity, hardness, and thermal properties of ZrB_n (n=1, 2, 12) // Ceram. Int. 2016. Vol. 42, № 6. P. 6624–6631.
136. Li H. et al. Crystal structure and elastic properties of ZrB compared with ZrB_2: A first-principles study // Comput. Mater. Sci. Elsevier, 2010. Vol. 49, № 4. P. 814–819.
137. Yao J.-G., Wang X.-W., Wang Y.-X. A theoretical study on structural and electronic properties of Zr-doped B clusters: ZrB_n (n=1–12) // Chem. Phys. 2008. Vol. 351, № 1–3. P. 1–6.
138. Ihara H., Hirabayashi M., Nakagawa H. Band structure and x-ray photoelectron spectrum of ZrB_2 // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16, № 2. P. 726–730.
139. Kumar R. et al. Electronic structure and elastic properties of TiB_2 and ZrB_2 // Comput. Mater. Sci. Elsevier B.V., 2012. Vol. 61, № January 2016. P. 150–157.
140. Xiaowei Sun, a Yanan Xue M.M., A R.L. First-principles structural design of superhard material of ZrB4 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 48. P. 20894.
141. Zhang Wenxue, Wang Bao-Tian, Cui Xinlin, Li Li L.W.-Dong. Electronic Structure, Mechanics, and Thermodynamics of ZrB_{12} Under Pressure // Sci. Adv. Mater. 2014. Vol. 6, № 10. P. 2281–2285.
142. Jian Li C.F. Novel metastable compounds in the Zr–B system: an ab initio evolutionary study // Phys Chem Chem Phys. 2015. Vol. 17, № 2. P. 1180–1188.
143. Wang H. et al. Preparation and characterization of high-toughness ZrB2/Mo composites by hot-pressing process // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 27, № 6. P. 1024–1026.
144. Champion Y., Hagège S. A study of composite interfaces in the Zr-ZrB_2 system // J. Mater. Sci. Lett. 1992. Vol. 11, № 5. P. 290–293.
145. Wang B.-T., Zhang W., Li W.-D. Mechanics, Lattice Dynamics, and Chemical Bonding in ZrB_2 and ZrB_{12} from First-Principles Calculations // Sci. Adv. Mater. 2013. Vol. 5, № 12. P. 1916–1921.
146. Xinghong Zhang, Luo Xiaoguang, Han Jiecai, Li Jinping H.W. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations // Comput. Mater. Sci. 2008. Vol. 44, № 2. P. 411–421.
147. Lazar Petr, Chen Xing-Qiu P.Raimund. First-principles modeling of hardness in transition-metal diborides // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80, № 1.
148. V Milman, B Winkler M.J.Probert. Stiffness and thermal expansion of ZrB_2: an ab initio study // J. Phys. Condens. Matter. 2005. Vol. 17, № 13. P. 2233–2241.
149. Jones M.E., Marsh R.E. The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB_2 // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76, № 5. P. 1434–1436.
150. Nagamatsu J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // Nature. 2001. Vol. 410, № 6824. P. 35065039.

151. Larbalestier D.C. et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 // Nature. 2001. Vol. 410, № 6825. P. 186–189.
152. Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high-Tc superconductivity in the Ba−La−Cu−O system // Z. Für Phys. B Condens. Matter. 1986. Vol. 64, № 2. P. 189–193.
153. Wu M.K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58, № 9. P. 908–910.
154. Antipov E.V. et al. Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ before and after heat treatment // Phys. C Supercond. 1993. Vol. 218, № 3. P. 348–355.
155. Gao L. et al. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 6. P. 4260–4263.
156. Richardson C.F., Ashcroft N.W. High Temperature Superconductivity in Metallic Hydrogen: Electron-Electron Enhancements // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78, № 1. P. 118–121.
157. Dias R.P., Silvera I.F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen // Science. 2017. Vol. 355, № 6326. P. 715–718.
158. Loubeyre P., Occelli F., Dumas P. Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 GPa // ArXiv190605634 Cond-Mat. 2019.
159. Ashcroft N.W. Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors? // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92, № 18. P. 187002.
160. Duan D. et al. Structure and superconductivity of hydrides at high pressures // Natl. Sci. Rev. 2017. Vol. 4, № 1. P. 121–135.
161. Einaga M. et al. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride // Nat. Phys. 2016. Vol. 12, № 9. P. 835–838.
162. Li Y. et al. Dissociation products and structures of solid H_2S at strong compression // Phys. Rev. B. 2016. Vol. 93, № 2. P. 020103.
163. Akashi R. et al. Possible "Magneli" Phases and Self-Alloying in the Superconducting Sulfur Hydride // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 117, № 7. P. 075503.
164. Ishikawa T. et al. Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 23160.
165. Mishra A.K. et al. Novel Synthesis Route and Observation of Superconductivity in the Se-H System at Extreme Conditions // Bulletin of the American Physical Society. 2018.
166. Kong P.P. et al. Pressure-induced superconductivity above 79 K in Si_2H_6 // Book of abstracts of AIRAPT 26 joint with ACHPR 8 & CHPC 19. Biijing, China, 2017. P. 347.
167. Pépin C.M. et al. Synthesis of FeH_5: A layered structure with atomic hydrogen slabs // Science. 2017. Vol. 357, № 6349. P. 382–385.
168. Majumdar A. et al. Superconductivity in FeH_5 // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 96, № 20. P. 201107.

169. Salke N.P. et al. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80 GPa with anomalously short H-H distance // arXiv:1805.02060. 2018. P. https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1805/1805.02060.pdf.
170. Wang H. et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures // Proc. Natl. Acad. Sci. 2012. Vol. 109, № 17. P. 6463–6466.
171. Tanaka K., Tse J.S., Liu H. Electron-phonon coupling mechanisms for hydrogen-rich metals at high pressure // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 96, № 10. P. 100502.
172. Gao G. et al. Theoretical study of the ground-state structures and properties of niobium hydrides under pressure // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88, № 18. P. 184104.
173. Abe K. Hydrogen-rich scandium compounds at high pressures // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 96, № 14. P. 144108.
174. Li X., Peng F. Superconductivity of Pressure-Stabilized Vanadium Hydrides // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 22. P. 13759–13765.
175. Liu H. et al. Potential high-Tc superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure // Proc. Natl. Acad. Sci. 2017. Vol. 114. P. 6990–6995.
176. Peng F. et al. Hydrogen Clathrate Structures in Rare Earth Hydrides at High Pressures: Possible Route to Room-Temperature Superconductivity // Phys. Rev. Lett. 2017. Vol. 119. P. 107001–107007.
177. Le Guyadec F. et al. Pyrophoric behaviour of uranium hydride and uranium powders // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 396, № 2. P. 294–302.
178. Orr R. et al. Kinetics of the reaction between water and uranium hydride prepared under conditions relevant to uranium storage // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 695. P. 3727–3735.
179. Imoto S., Tanabe T., Utsunomiya K. Separation of hydrogen isotopes by uranium hydride // Sep. Deuterium Tritium. 1982.
180. Driggs F.H. Preparation of metal hydrides: pat. US1835024A USA. 1931.
181. Burke J.E., Smith C.S. The Formation of Uranium Hydride // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, № 10. P. 2500–2502.
182. Rundle R.E. The Structure of Uranium Hydride and Deuteride // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, № 7. P. 1719–1723.
183. Rundle R.E. The Hydrogen Positions in Uranium Hydride by Neutron Diffraction // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, № 9. P. 4172–4174.
184. Souter P.F. et al. Experimental and theoretical evidence for the formation of several uranium hydride molecules // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1997. Vol. 119, № 7. P. 1682–1687.
185. Aoki D., Flouquet J. Ferromagnetism and Superconductivity in Uranium Compounds // J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan, 2012. Vol. 81, № 1. P. 011003.
186. Aoki D. et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe // Nature, 2001. Vol. 413, № 6856. P. 613–616.
187. Saxena S.S. et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 // Nature., 2000. Vol. 406, № 6796. P. 587–592.
188. Cunningham B.B., Wallmann J.C. Crystal structure and melting point of curium metal // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26, № 2. P. 271–275.

189. Griveau J.-C., Colineau É. Superconductivity in transuranium elements and compounds // Comptes Rendus Phys. 2014. Vol. 15, № 7. P. 599–615.
190. Müller W. et al. The electrical resistivity and specific heat of americium metal // J. Low Temp. Phys. 1978. Vol. 30, № 5–6. P. 561–578.
191. Decker W.R., Finnemore D.K. Critical-Field Curves for Gapless Superconductors // Phys. Rev. 1968. Vol. 172, № 2. P. 430–436.
192. Skriver H.L., Mertig I. Electron-phonon coupling of the actinide metals // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32, № 7. P. 4431–4441.
193. Allen P.B. Empirical electron-phonon lambda values from resistivity of cubic metallic elements // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36, № 5. P. 2920–2923.
194. Skriver H.L. et al. Electron-phonon coupling in the actinides // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 4. P. 1706–1710.
195. Dietrich M. et al. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of Th_4H_{15} // Solid State Commun. 1974. Vol. 15, № 5. P. 941–943.
196. Wickleder M.S., Fourest B., Dorhout P.K. Thorium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Springer, Dordrecht, 2008. P. 52–160.
197. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Pergamon Press, 1984. 1598 p.
198. Weaver J.H. et al. Electronic Structure of the Thorium Hydrides ThH_2 and Th_4H_{15} // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39, № 10. P. 639–642.
199. Shein I.R. et al. Electronic band structure of thorium hydrides: ThH_2 and Th_4H_{15} // Phys. B Condens. Matter. 2007. Vol. 389, № 2. P. 296–301.
200. Satterthwaite C.B., Toepke I.L. Superconductivity of Hydrides and Deuterides of Thorium // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25, № 11. P. 741–743.
201. Gao G. et al. Superconducting High Pressure Phase of Germane // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, № 10. P. 107002.
202. Gao G. et al. High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane (SnH4) // Proc. Natl. Acad. Sci. 2010. Vol. 107, № 4. P. 1317–1320.
203. Hou P. et al. High pressure structures and superconductivity of $AlH_3(H_2)$ predicted by first principles // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 7. P. 5096–5101.
204. Li Y. et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 09948.
205. Goncharov A.F. et al. Hydrogen sulfide at high pressure: Change in stoichiometry // Phys. Rev. B. 2016. Vol. 93, № 17. P. 174105.
206. Esfahani M.M.D. et al. Superconductivity of novel tin hydrides (Sn_nH_m) under pressure // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. srep22873.
207. Durajski A.P., Szczęśniak R. First-principles study of superconducting hydrogen sulfide at pressure up to 500 GPa // Sci. Rep. 2017. Vol. 7, № 1. P. 4473.
208. Stevenson D.J. Hydrogen in the Earth's core // Nature. 1977. Vol. 268, № 5616. P. 130–131.
209. Armbruster M.H. The Solubility of Hydrogen at Low Pressure in Iron, Nickel and Certain Steels at 400 to 600° // J. Am. Chem. Soc. 1943. Vol. 65, № 6. P. 1043–1054.
210. Da Silva J.R.G., Mclellan R.B. The solubility of hydrogen in super-pure-iron single crystals // J. Common Met. 1976. Vol. 50, № 1. P. 1–5.

211. Chertihin G.V., Andrews L. Infrared Spectra of FeH, FeH_2, and FeH_3 in Solid Argon // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, № 32. P. 12131–12134.
212. Körsgen H. et al. The identification of the FeH_2 radical in the gas phase by infrared spectroscopy // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, № 12. P. 4859–4861.
213. Wang X., Andrews L. Infrared Spectra and Theoretical Calculations for Fe, Ru, and Os Metal Hydrides and Dihydrogen Complexes // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113, № 3. P. 551–563.
214. Bazhanova Z.G., Oganov A.R., Gianola O. Fe–C and Fe–H systems at pressures of the Earth's inner core // Phys.-Uspekhi. 2012. Vol. 55, № 5. P. 489.
215. Pépin C.M. et al. New Iron Hydrides under High Pressure // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 113, № 26. P. 265504.
216. Kudryashov N.A., Kutukov A.A., Mazur E.A. Critical temperature of metallic hydrogen at a pressure of 500 GPa // JETP Lett. 2016. Vol. 104, № 7. P. 460–465.
217. Li X., Liu H., Peng F. Crystal structures and superconductivity of technetium hydrides under pressure // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, № 41. P. 28791–28796.
218. Liu Y. et al. Stability and properties of the Ru–H system at high pressure // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, № 3. P. 1516–1520.
219. Liu Y. et al. Structures and Properties of Osmium Hydrides under Pressure from First Principle Calculation // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119, № 28. P. 15905–15911.
220. Feng X. et al. Compressed sodalite-like MgH_6 as a potential high-temperature superconductor // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 73. P. 59292–59296.
221. Wang L. et al. High-Pressure Formation of Cobalt Polyhydrides: A First-Principle Study // Inorg. Chem. 2017.
222. Liu Y. et al. Phase diagram and superconductivity of polonium hydrides under high pressure // ArXiv150308587 Cond-Mat. 2015.
223. Chen B.S. et al. Magnetic, Mechanical, and Electronic Properties of RhH_x (x = 0, 0.25, 0.75, 1) from First-Principles Calculations // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. P. 1–5.
224. Hemmes H. et al. Isotope effects and pressure dependence of the Tc of superconducting stoichiometric PdH and PdD synthesized and measured in a diamond anvil cell // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, № 7. P. 4110–4118.
225. Szcześniak R., Szcześniak D., Huras K.M. Description of the superconducting state in the high-pressure fcc phase of platinum-hydride // Phys. Status Solidi B. 2014. Vol. 251, № 1. P. 178–183.
226. Yan X. et al. Structure, stability, and superconductivity of new Xe–H compounds under high pressure // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 143, № 12. P. 124310.
227. Salke N.P. et al. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80-100 GPa with atomic hydrogen sublattice // Nat. Commun. 2019. Vol. 10, № 1. P. 4453.
228. Troyan I.A. et al. Synthesis and Superconductivity of Yttrium Hexahydride Im-3m-YH_6 // arXiv. 2019. P. 1908.01534.
229. Kong P.P. et al. Superconductivity up to 243 K in yttrium hydrides under high pressure // ArXiv190910482 Cond-Mat. 2019.

230. Shanavas K.V., Lindsay L., Parker D.S. Electronic structure and electron-phonon coupling in TiH_2 // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 28102.
231. Zhou D. et al. Superconducting praseodymium superhydrides // Sci. Adv., 2020. Vol. 6, № 9. P. eaax6849.
232. Li X.-F., Hu Z.-Y., Huang B. Phase diagram and superconductivity of compressed zirconium hydrides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 5. P. 3538–3543.
233. Liu Y. et al. First-principles study on the structural and electronic properties of metallic HfH_2 under pressure // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 11381.
234. Zhuang Q. et al. Pressure-Stabilized Superconductive Ionic Tantalum Hydrides // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 7. P. 3901–3908.
235. Yu S. et al. Pressure-driven formation and stabilization of superconductive chromium hydrides // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 17764.
236. Федоров А.С. et al. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами (мультимедийное издание). Новосибирск: СО РАН, 2006.
237. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys Rev. 1964. Vol. 136. P. B864–B871.
238. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys RevB. 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138.
239. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas / ed. Lundqvist S., March N.H. Springer US, 1983.
240. Максимов Е.Г., Саврасов Д.Ю., Саврасов С.Ю. Электрон-фононное взаимодействие и физические свойства металлов // Успехи Физических Наук. 1997. Vol. 167, № 4. P. 353–376.
241. Kohn W. Highlights of Condensed-Matter Theory / ed. Bassani F., Fumi F., Tosi M.P. Amsterdam: North-Holland: Proc. of the Intern. School of Physics «Enrico Fermi», Course 89, 1965.
242. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Vol. 172, № 3. P. 336–348.
243. Payne M.C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // Rev Mod Phys. 1992. Vol. 64, № 4. P. 1045–1097.
244. Wigner E.P. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals // Trans Faraday Soc. 1938. Vol. 34. P. 678–685.
245. Ceperley D. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18, № 7. P. 3126.
246. Ceperley D.M., Alder B. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45, № 7. P. 566–569.
247. Perdew J.P., Zunger A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23, № 10. P. 5048.
248. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // Comp Phys Comm. 1999. Vol. 119, № 1. P. 67–98.

249. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. P. 8822.
250. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys Rev Lett. 1997. Vol. 78, № 7. P. 1396–1396.
251. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45, № 23. P. 13244.
252. Perdew J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 11. P. 6671.
253. Asada T., Terakura K. Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 23. P. 15992.
254. Eder M., Hafner J., Moroni E.G. Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films // Surf Sci Lett. 1999. Vol. 423, № 1. P. 244–249.
255. Pérez-Jordá JoséM., Becke A.D. A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics // Chem Phys Lett. 1995. Vol. 233, № 1–2. P. 134–137.
256. Baroni S. et al. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73, № 2. P. 515–562.
257. Feynman R.P. Forces in Molecules // Phys. Rev. 1939. Vol. 56, № 4. P. 340–343.
258. Giustino F. Electron-phonon interactions from first principles // Rev. Mod. Phys. 2017. Vol. 89, № 1. P. 015003.
259. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations // Phys Rev B. 1976. Vol. 13. P. 5188–5192.
260. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys. 1921. Vol. 369, № 3. P. 253–287.
261. Baroni S., Resta R. Ab initio calculation of the low-frequency Raman cross section in silicon // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33, № 8. P. 5969–5971.
262. Giannozzi P. et al. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43, № 9. P. 7231–7242.
263. Cooper L.N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas // Phys. Rev. 1956. Vol. 104, № 4. P. 1189–1190.
264. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. Theory of Superconductivity // Phys. Rev. 1957. Vol. 108, № 5. P. 1175–1204.
265. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. К теории сверхпроводимости // ЖЭТФ. 1950. Vol. 20. P. 1064.
266. Migdal A.B. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal // JETP. 1958. Vol. 34, № 7. P. 996–1001.
267. Eliashberg G.M. Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor // JETP. 1959. Vol. 11, № 3. P. 696–702.
268. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 395502.
269. Carbotte J.P. Properties of boson-exchange superconductors // Rev. Mod. Phys. 1990. Vol. 62, № 4. P. 1027–1157.

270. Allen P.B., Dynes R.C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12, № 3. P. 905–922.
271. Eremets M.I., Drozdov A.P. High-temperature conventional superconductivity // Phys.-Uspekhi. 2016. Vol. 59, № 11. P. 1154.
272. Саврасов С.Ю., Максимов Е.Г. Расчеты динамики решетки кристаллов из первых принципов // Успехи Физических Наук. 1995. Vol. 165, № 7. P. 773–797.
273. Allen P.B. Neutron Spectroscopy of Superconductors // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6, № 7. P. 2577–2579.
274. Sanna A. et al. Ab initio Eliashberg Theory: Making Genuine Predictions of Superconducting Features // J. Phys. Soc. Jpn. 2018. Vol. 87, № 4. P. 041012.
275. Szczęśniak R. The Numerical Solution of the Imaginary-Axis Eliashberg Equations // Acta Phys. Pol. A. 2006. Vol. 109, № 2. P. 179–186.
276. Szczęśniak R. The selected thermodynamic properties of the strong-coupled superconductors in the van Hove scenario // Solid State Commun. 2006. Vol. 138, № 7. P. 347–352.
277. Durajski A.P., Szczęśniak D., Szczęśniak R. Study of the superconducting phase in silicene under biaxial tensile strain // Solid State Commun. 2014. Vol. 200. P. 17–21.
278. Beach K.S.D., Gooding R.J., Marsiglio F. Reliable Pad\'e analytical continuation method based on a high-accuracy symbolic computation algorithm // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, № 8. P. 5147–5157.
279. Maksimov E.G., Savrasov D.Y., Savrasov S.Y. The electron-phonon interaction and the physical properties of metals // Phys.-Uspekhi. 1997. Vol. 40, № 4. P. 337.
280. Karakozov A.E., Maksimov E.G., Mikhailovskii A.A. Superconductivity in systems with strong electron-phonon interaction // JETP. 1992. Vol. 75, № 1. P. 70–76.
281. Kudryashov N.A., Kutukov A.A., Mazur E.A. Critical temperature of metallic sulfur hydride at 225 GPa // ZhETF. 2017. Vol. 151, № 1. P. 165.
282. Oganov A.R. Modern Methods of Crystal Structure Prediction. Weinheim: John Wiley & Sons, 2011.
283. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 24. P. 244704.
284. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why // Acc. Chem. Res. 2011. Vol. 44. P. 227–237.
285. Bush T.S., Catlow C.R.A., Battle P.D. Evolutionary programming techniques for predicting inorganic crystal structures // J. Mater. Chem. Royal Society of Chemistry, 1995. Vol. 5, № 8. P. 1269.
286. Woodley S.M. et al. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 1999. Vol. 1, № 10. P. 2535–2542.
287. Woodley S.M. Applications of Evolutionary Computation in Chemistry // Applications of Evolutionary Computation in Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, 2004. 95–132 p.

288. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // J Chem Phys. 2006. Vol. 124. P. 244704.
289. Oganov A.R. et al. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials // Rev Miner. Geochem. 2010. P. 271–298.
290. Lyakhov A.O. et al. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // Comput. Phys. Commun. 2013. Vol. 184. P. 1172–1182.
291. Bushlanov P.V., Blatov V.A., Oganov A.R. Topology-based crystal structure generator // Comput. Phys. Commun. 2019. Vol. 236. P. 1–7.
292. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M. How to predict very large and complex crystal structures // Comput. Phys. Commun. 2010. Vol. 181, № 9. P. 1623–1632.
293. Born M., Huang K., Lax M. Dynamical Theory of Crystal Lattices // Am. J. Phys. 1955. Vol. 23, № 7. P. 474–474.
294. Oganov A.R., Valle M. How to quantify energy landscapes of solids // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2009. Vol. 130, № 10. P. 104504.
295. Valle M., Oganov A.R., IUCr. Crystal fingerprint space – a novel paradigm for studying crystal-structure sets // Acta Crystallogr. A. International Union of Crystallography, 2010. Vol. 66, № 5. P. 507–517.
296. Chen X.-Q. et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 1275–1281.
297. Lyakhov A.O., Oganov A.R. Evolutionary search for novel superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO2 // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 092103.
298. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // Acta Crystallogr. B. 1992. Vol. 48, № 5. P. 553–572.
299. Li K. et al. Electronegativity Identification of Novel Superhard Materials // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 23. P. 235504.
300. Gao F. et al. Hardness of Covalent Crystals // Phys Rev Lett. 2003. Vol. 91. P. 015502–015506.
301. Phillips J.C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals // Rev Mod Phys. 1970. Vol. 42, № 3. P. 317–356.
302. Simunek A., Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 85501–85505.
303. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126, № 12. P. 125109.
304. The science of hardness testing and its research applications / ed. Westbrook J.H., Conrad H. Ohio: American Society for Metals, 1973. 520 p.
305. Yonenaga I., Shima T., Sluiter M.H.F. Nano-Indentation Hardness and Elastic Moduli of Bulk Single-Crystal AlN // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41, № 7R. P. 4620.
306. Teter D.M. Computational Alchemy: The Search for New Superhard Materials // MRS Bull. 1998. Vol. 23, № 1. P. 22–27.
307. Teter D.M., Hemley R.J. Low-Compressibility Carbon Nitrides // Science. 1996. Vol. 271, № 5245. P. 53–55.

308. Cardinal S. et al. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27, № 3. P. 521–527.
309. Popov M. Stress-induced phase transitions in diamond // High Press. Res. 2010. Vol. 30, № 4. P. 670–678.
310. Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate // Proc. Phys. Soc. Sect. A. 1952. Vol. 65, № 5. P. 349.
311. Anderson O.L. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants // J. Phys. Chem. Solids. 1963. Vol. 24, № 7. P. 909–917.
312. Anstis G. et al. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, № 9. P. 533–538.
313. Evans A.G., Charles E.A. Fracture Toughness Determinations by Indentation // J. Am. Ceram. Soc. 1976. Vol. 59, № 7–8. P. 371–372.
314. Malzbender J., de With G., den Toonder J.M.J. Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass // Thin Solid Films. 2000. Vol. 366, № 1–2. P. 139–149.
315. Niu H., Niu S., Oganov A.R. Simple and accurate model of fracture toughness of solids // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125, № 6. P. 065105.
316. Griffith A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids // Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 1921. Vol. 221, № 582–593. P. 163–198.
317. Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1954. Vol. 45, № 367. P. 823–843.
318. Drory M.D. et al. Fracture of synthetic diamond // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78, № 5. P. 3083–3088.
319. Dubrovinskaia N., Dub S., Dubrovinsky L. Superior Wear Resistance of Aggregated Diamond Nanorods // Nano Lett. 2006. Vol. 6, № 4. P. 824–826.
320. Brookes C.A. Mechanical properties of cubic boron nitride – a perspective view // Institute of Physics, Conference Series. 1986. Vol. 75. P. 207–220.
321. Munro R.G. et al. Fracture toughness data for brittle materials. Gaithersburg, Md. : U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 1998.
322. Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Le Godec Y. Creation of Nanostuctures by Extreme Conditions: High-Pressure Synthesis of Ultrahard Nanocrystalline Cubic Boron Nitride // Adv. Mater. 2012. Vol. 24, № 12. P. 1540–1544.
323. Kern G., Kresse G., Hafner J. Ab Initio Calculation of the Lattice Dynamics and Phase Diagram of Boron Nitride // Phys Rev B. 1999. Vol. 59. P. 8551–8559.
324. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
325. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.
326. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.

327. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science // Scr. Mater. 2015. Vol. 108. P. 1–5.
328. Togo A., Oba F., Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl2-type SiO2 at high pressures // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 134106.
329. Guillermet A.F., Grimvall G. Analysis of thermodynamic properties of molybdenum and tungsten at high temperatures // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44, № 9. P. 4332–4340.
330. Wallace D.C. Thermodynamics of Crystals. Courier Corporation, 1998. 516 p.
331. Sanjurjo J.A. et al. Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28, № 8. P. 4579–4584.
332. Murnaghan F.D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures // Proc Natl Acad Sci U A. 1944. Vol. 30, № 9. P. 244–247.
333. Berman R., Simon S.F. On the Graphite - Diamond Equilibrium // Z Elektrochem. 1955. Vol. 59, № 5. P. 333–338.
334. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
335. Zhao C. et al. Unexpected stable phases of tungsten borides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20, № 38. P. 24665–24670.
336. Liang Y., Zhong Z., Zhang W. A thermodynamic criterion for designing superhard transition-metal borides with ultimate boron content // Comput. Mater. Sci. 2013. Vol. 68, № Supplement C. P. 222–228.
337. Liang Y. et al. An unexpected softening from WB 3 to WB 4 // EPL Europhys. Lett. 2012. Vol. 98, № 6. P. 66004.
338. Liu Y. et al. Mechanical properties and chemical bonding characteristics of WC and W2C compounds // Ceram. Int. 2014. Vol. 40, № 2. P. 2891–2899.
339. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series.
340. Roundy D. et al. Ideal Shear Strengths of fcc Aluminum and Copper // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 13. P. 2713–2716.
341. Roundy D. et al. The ideal strength of tungsten // Philos. Mag. A. 2001. Vol. 81, № 7. P. 1725–1747.
342. Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition. 81st edition / ed. Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2000. 2556 p.
343. van Setten M.J. et al. Thermodynamic Stability of Boron: The Role of Defects and Zero Point Motion // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, № 9. P. 2458–2465.
344. Ogitsu T., Schwegler E., Galli G. β-Rhombohedral Boron: At the Crossroads of the Chemistry of Boron and the Physics of Frustration // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 5. P. 3425–3449.
345. Yin M.T., Cohen M.L. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge // Phys Rev B. 1982. Vol. 26, № 10. P. 5668–5687.

346. Blatov V.A. et al. Network topological model of reconstructive solid-state transformations // Sci. Rep. Springer US, 2019. № April. P. 1–12.
347. Bolhuis P.G. et al. Transition path sampling: Throwing Ropes Over Rough Mountain Passes, in the Dark // Annu. Rev. Phys. Chem. 2002. Vol. 53, № 1. P. 291–318.
348. Mohammadi R. et al. Enhancing the Hardness of Superhard Transition-Metal Borides: Molybdenum-Doped Tungsten Tetraboride // Chem. Mater. 2016. Vol. 28, № 2. P. 632–637.
349. Беляев Н.М. Сопротивление материалов. Москва: Наука, 1976. 608 р.
350. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys Rev. 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
351. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys Rev. 1965. Vol. 140, № 4. P. A1133–A1138.
352. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
353. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.
354. Stevanović V. et al. Predicting kinetics of polymorphic transformations from structure mapping and coordination analysis // Phys. Rev. Mater. 2018. Vol. 2, № 3. P. 033802.
355. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113, № 22. P. 9901–9904.
356. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
357. Okada S. et al. Single-crystal growth and properties of CrB, Cr_3B_4, Cr_2B_3 and CrB2 from high-temperature aluminum solutions // J. Cryst. Growth. 1996. Vol. 166. P. 429–435.
358. Jiang C. First-principles study of structural, elastic, and electronic properties of chromium carbides // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 041909.
359. Xiao B. et al. Theoretical study on the stability and mechanical property of Cr_7C_3 // Phys. B Condens. Matter. 2008. Vol. 403. P. 2273–2281.
360. Yakel H.L. Atom distributions in tau-carbide phases: Fe and Cr distributions in $(Cr_{23-x}Fe_x)C_6$ with $x = 0$, $0{\cdot}7_4$, $1{\cdot}7_0$, $4{\cdot}1_3$ and $7{\cdot}3_6$ // Acta Crystallogr. B. 1987. Vol. 43. P. 230–238.
361. Fahy S., Louie S.G., Cohen M.L. Pseudopotential total-energy study of the transition from rhombohedral graphite to diamond // Phys Rev B. 1986. Vol. 34. P. 1191–1199.
362. Furthmüller J., Hafner J., Kresse G. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials // Phys Rev B. 1994. Vol. 50. P. 15606–15622.
363. Hirota K. et al. Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr_3C_2, Cr_7C_3 and $Cr_{23}C_6$) by pulsed electric-current pressure sintering // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 399. P. 154–160.

364. Xiao B. et al. First principles study on the electronic structures and stability of Cr_7C_3 type multi-component carbides // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 459. P. 129–132.
365. Music D. et al. Electronic structure and mechanical properties of Cr_7C_3 // Phys. Lett. A. 2004. Vol. 326. P. 473–476.
366. Hasegawa M., Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 403. P. 131–142.
367. Rivadulla F. et al. Reduction of the bulk modulus at high pressure in CrN // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. P. 947–951.
368. Corliss L.M., Elliott N., Hastings J.M. Antiferromagnetic Structure of CrN // Phys. Rev. 1960. Vol. 117. P. 929–935.
369. Wang S. et al. Experimental invalidation of phase-transition-induced elastic softening in CrN // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 064111.
370. Zhang X.Y. et al. Epitaxial suppression of the metal-insulator transition in CrN // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 073101.
371. Filippetti A., Hill N.A. Magnetic Stress as a Driving Force of Structural Distortions: The Case of CrN // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 5166–5169.
372. Alling B., Marten T., Abrikosov I.A. Questionable collapse of the bulk modulus in CrN // Nat. Mater. 2010. Vol. 9. P. 283–284.
373. Herwadkar A., Lambrecht W.R.L. Electronic structure of CrN: A borderline Mott insulator // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 035125.
374. Alling B., Marten T., Abrikosov I.A. Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of CrN // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 184430.
375. Hones P., Sanjines R., Levy F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 94–95. P. 398–402.
376. Tricoteaux A. et al. Fretting wear properties of CrN and Cr_2N coatings // Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 174–175. P. 440–443.
377. Lin J. et al. High rate deposition of thick CrN and Cr2N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering // Surf. Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 3226–3234.
378. Qi Z.B. et al. A comparative study of the oxidation behavior of Cr_2N and CrN coatings // Thin Solid Films. 2013. Vol. 544. P. 515–520.
379. Aguas M.D. et al. Chromium nitrides (CrN, Cr2N) from solid state metathesis reactions: effects of dilution and nitriding reagent // J. Mater. Chem. 1998. Vol. 8. P. 1875–1880.
380. Eriksson S. X-Ray investigation of the system iron - chromium-nitrogen // Jernkont Ann. 1934. Vol. 118. P. 530–543.
381. Shah H.N. et al. Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 5762–5768.

382. Cecchini R. et al. Mechanical, microstructural and oxidation properties of reactively sputtered thin CrN coatings on steel // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 6515–6521.
383. Kim S.-J., Marquart T., Franzen H.F. Structure refinement for Cr_2N // J. Common Met. 1990. Vol. 158. P. L9–L10.
384. Lee T.-H. et al. On the crystal structure of Cr_2N precipitates in high-nitrogen austenitic stainless steel. III. Neutron diffraction study on the ordered Cr_2N superstructure: 6 // Acta Crystallogr. B. International Union of Crystallography, 2006. Vol. 62, № 6. P. 979–986.
385. Yan M.F., Chen H.T. Structural, elastic and electronic properties of Cr_2N: A first-principles study // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 88. P. 81–85.
386. Yu H. et al. Polymerization of Nitrogen in Ammonium Azide at High Pressures // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 25268–25272.
387. Popov M. Raman and IR study of high-pressure atomic phase of nitrogen // Phys. Lett. A. 2005. Vol. 334. P. 317–325.
388. Müller U. Inorganic Structural Chemistry. John Wiley & Sons, 2007. 283 p.
389. Stishov S.M., Popova S.V. A new dense modification of silica // Geochem. 1961. Vol. 10. P. 923–926.
390. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals // Proc Natl Acad Sci. 2005. Vol. 102. P. 10451–10453.
391. Clark Kendal.W. et al. Nanoscale periodic modulations on sodium chloride surface revealed by tuning fork atomic force microscopy // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 185306.
392. Zhao Z. et al. Potentially superhard hcp CrN_2 compound studied at high pressure // Phys. Rev. B. 2016. Vol. 93. P. 214104.
393. Kinney G.F., Graham K.J. Explosive Shocks in Air. New York: Springer Science & Business Media, 1985.
394. O'Neil M.J. The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2001. 1181 p.
395. Asay B. Shock Wave Science and Technology Reference Library, Vol. 5. 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. 618 p.
396. Dudarev S.L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 1505–1509.
397. Zhou L. et al. Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from ab initio calculations and experiment // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 90. P. 184102.
398. Chase N.W. et al. JANAF Thermochemical Tables. 3rd ed., in J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14. 1856 p.
399. Scanavino I., Prencipe M. Ab initio determination of the bulk modulus of the chromium nitride CrN // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 17813–17821.
400. Steinitz R., Binder I., Moskowitz D. System Molybdenum-Boron and Some Properties of The Molybdenum-Borides // JOM. 1952. Vol. 4, № 9. P. 983–987.
401. Spear K.E., Liao P.K. The B−Mo (Boron-Molybdenum) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. Vol. 9, № 4. P. 457–466.

402. Kiessling R. The crystal structures of molybdenum and tungsten borides // Acta Chem. Scand. 1947. Vol. 1, № 10. P. 893–916.
403. Lundström T., Rosenberg I. The crystal structure of the molybdenum boride $Mo_{1-x}B_3$ // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 6, № 2. P. 299–305.
404. Galasso F., Pinto J. Metal borides in boron fiber cores: identefication of MoB4 // Trans Met Soc AIME 242 754-5Apr 1968. 1968.
405. Nowotny H., Haschke H., Benesovsky F. Bor-reiche Wolframboride // Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon. 1967. Vol. 98, № 3. P. 547–554.
406. Zhou D. et al. Crystal structure and physical properties of Mo2B: First-principle calculations // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2014. Vol. 115, № 11. P. 113504.
407. Wang M. et al. Investigations on structural determination of semi-transition-metal borides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 47. P. 31592–31598.
408. Higashi I., Okada S., Takahashi Y. Crystal Structure of MoB_2 // J. Common Met. 1986. Vol. 123. P. 277–283.
409. Frotscher M. et al. M_2B_5 or M_2B_4? A Reinvestigation of the Mo/B and W/B System // Z. Für Anorg. Allg. Chem. 2007. Vol. 633, № 15. P. 2626–2630.
410. Chretien A., Helgorsky J. On new boride compositions of molybdenum and tungsten, MoB_4 and WB_4 // CR East Lansing Mich. 1961. Vol. 252, № 5. P. 742–744.
411. Mazhnik E., Oganov A.R. A model of hardness and fracture toughness of solids // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126, № 12. P. 125109.
412. Okada S. et al. Preparation of single crystals of MoB_2 by the aluminium-flux technique and some of their properties // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22, № 8. P. 2993–2999.
413. Stone D.S., Yoder K.B., Sproul W.D. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. Vol. 9, № 4. P. 2543–2547.
414. Solozhenko V.L., Gregoryanz E. Synthesis of superhard materials // Mater. Today. 2005. Vol. 8, № 11. P. 44–51.
415. Solozhenko V.L. et al. Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC_5 // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, № 1. P. 015506.
416. Liang Y. et al. An unusual variation of stability and hardness in molybdenum borides // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, № 18. P. 181908.
417. Zhang M. et al. Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114, № 14. P. 6722–6725.
418. Pearson K. The Problem of the Random Walk: 1865 // Nature. Nature Publishing Group, 1905. Vol. 72, № 1865. P. 294–294.
419. Beckstein O. et al. First-principles elastic constants and electronic structure of alpha-Pt_2Si and PtSi // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, № 13. P. 134112.
420. Bsenko L., Lundström T. The high-temperature hardness of ZrB_2 and HfB_2 // J. Common Met. 1974. Vol. 34, № 2. P. 273–278.

421. Zhang Y., Sun H., Chen C. Structural deformation, strength, and instability of cubic BN compared to diamond: A first-principles study // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 14. P. 144115.
422. Zhang R.F., Veprek S., Argon A.S. Anisotropic ideal strengths and chemical bonding of wurtzite BN in comparison to zincblende BN // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, № 17. P. 172103.
423. Gou H. et al. Unusual rigidity and ideal strength of CrB_4 and MnB_4 // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, № 11. P. 111907.
424. Macmillan N.H. The Ideal Strength of Solids // Atomistics of Fracture / ed. Latanision R.M., Pickens J.R. Boston, MA: Springer US, 1983. P. 95–165.
425. Zhang Y., Sun H., Chen C. Superhard Cubic BC_2N Compared to Diamond // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, № 19. P. 195504.
426. He D. et al. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81, № 4. P. 643–645.
427. Zhang R.F. et al. Superhard materials with low elastic moduli: Three-dimensional covalent bonding as the origin of superhardness in B_6O // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83, № 9. P. 092101.
428. Zhang X. et al. The ideal strength of transition metal diborides TMB_2 (TM=Ti, Zr, Hf): Plastic anisotropy and the role of prismatic slip // Scr. Mater. 2010. Vol. 8, № 62. P. 625–628.
429. Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F. Design of ultrahard materials: Go nano! // Philos. Mag. 2010. Vol. 90, № 31–32. P. 4101–4115.
430. Vepřek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. 1995. Vol. 268, № 1. P. 64–71.
431. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. P. 943–954.
432. Wang S. et al. Novel superhard B–C–O phases predicted from first principles // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, № 3. P. 1859–1863.
433. Dong H. et al. Boron oxides under pressure: Prediction of the hardest oxides // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98, № 17. P. 174109.
434. Oganov A.R. et al. Ionic high-pressure form of elemental boron // Nature. 2009. Vol. 457, № 7231. P. 863–867.
435. Idiri M. et al. Behavior of actinide dioxides under pressure: UO_2 and ThO_2 // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society, 2004. Vol. 70, № 1. P. 014113.
436. Varelogiannis G. On the limits of consistency of Eliashberg theory and the density of states of high-Tc superconductors // Z. Für Phys. B Condens. Matter. 1997. Vol. 104, № 3. P. 411–422.
437. Durajski A.P., Szczęśniak R., Pietronero L. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide // Ann. Phys. 2016. Vol. 528, № 5. P. 358–364.
438. Szczęśniak R., Durajski A.P. Superconductivity well above room temperature in compressed MgH6 // Front. Phys. 2016. Vol. 11, № 6. P. 117406.
439. Rohrer H. Druck- und Volumeneffekte in der Supraleitung // Helv Phys Acta. 1960. Vol. 33. P. 675–705.

440. Olsen J.L., Rohrer H. The volume dependence of the electron level density and the critical temperature in superconductors // Helv Phys Acta. 1960. Vol. 33. P. 872–880.
441. Prescher C., Prakapenka V.B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // High Press. Res. 2015. Vol. 35, № 3. P. 223–230.
442. Bail A.L. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection // Powder Diffr. 2005. Vol. 20, № 4. P. 316–326.
443. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Z. Für Krist. - Cryst. Mater. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
444. Akahama Y., Kawamura H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa // J. Phys. Conf. Ser. 2010. Vol. 215, № 1. P. 012195.
445. Li X. et al. Polyhydride CeH 9 with an atomic-like hydrogen clathrate structure // Nat. Commun. 2019. Vol. 10, № 1. P. 3461.
446. Mishra A.K. et al. New Calcium Hydrides With Mixed Atomic and Molecular Hydrogen // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 34. P. 19370–19378.
447. Ye X. et al. High Hydrides of Scandium under Pressure: Potential Superconductors // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 11. P. 6298–6309.
448. Parks R.D. Superconductivity: In Two Parts: Volume 2. 1 edition. CRC Press, Taylor & Francis., 2018. 759 p.
449. Werthamer N.R., Helfand E., Hohenberg P.C. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{C2}. III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects // Phys. Rev. 1966. Vol. 147, № 1. P. 295–302.
450. Baumgartner T. et al. Effects of neutron irradiation on pinning force scaling in state-of-the-art Nb_3Sn wires // Supercond. Sci. Technol. 2013. Vol. 27, № 1. P. 015005.
451. Clogston A.M. Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 9, № 6. P. 266–267.
452. Landau L. Theory of the Superfluidity of Helium II // Phys. Rev. 1941. Vol. 60, № 4. P. 356–358.
453. Ginzburg V.L., Landau L.D. On the Theory of superconductivity // Zh.Eksp.Teor.Fiz. 1950. Vol. 20. P. 1064–1082.
454. Vohra Y.K., Akella J. Thorium: Phase transformations and equation of state to 300 GPa // High Press. Res. 1992. Vol. 10, № 5–6. P. 681–685.
455. Schilling A. et al. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system // Nature. 1993. Vol. 363, № 6424. P. 56–58.
456. Struzhkin V. et al. Superconductivity in La and Y hydrides: Remaining questions to experiment and theory // Matter Radiat. Extrem. 2020. Vol. 5, № 2. P. 028201.
457. Errea I. et al. Quantum crystal structure in the 250-kelvin superconducting lanthanum hydride: 7793 // Nature. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 578, № 7793. P. 66–69.
458. Wang C., Yi S., Cho J.-H. Multiband nature of room-temperature superconductivity in LaH_{10} at high pressure // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2020. Vol. 101, № 10. P. 104506.

459. Pickard C.J., Needs R.J. Structure of phase III of solid hydrogen // Nat. Phys. Nature Publishing Group, 2007. Vol. 3, № 7. P. 473–476.
460. Evans D.S., Raynor G.V. The lattice spacing of thorium, with reference to contamination // J. Nucl. Mater. 1959. Vol. 1, № 3. P. 281–288.
461. Pickard C.J., Needs R.J. Structure of phase III of solid hydrogen // Nat. Phys. 2007. Vol. 3, № 7. P. 473–476.
462. Allen P.B., Dynes R.C. A computer program for numerical solution of the Eliashberg equation to find Tc // Tech. Rep. 7 TCM41974. 1974.
463. Jarosik M.W. et al. Description of the thermodynamic properties of BiH_5 and BiH_6 superconductors beyond the mean-field approximation // Solid State Commun. 2018. Vol. 279. P. 27–29.
464. Durajski A.P. Quantitative analysis of nonadiabatic effects in dense H_3S and PH_3 superconductors // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 38570.
465. Jarosik M.W. et al. Non-BCS superconducting state in yttrium hydride at a record low value of the external pressure // Solid State Commun. 2017. Vol. 250. P. 5–8.
466. Flores-Livas J., Sanna A., Gross E.K.U. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure // Eur. Phys. J. B. 2016. Vol. 89, № 3. P. 63.
467. Nakayama K. et al. Doping dependence of the gap anisotropy of the high-temperature $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79, № 14. P. 140503.
468. Nishiyama M. et al. Low temperature scanning tunneling spectroscopy studies of high J c $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals // J. Supercond. Nov. Magn. 2002. Vol. 15, № 5. P. 351–354.
469. Kugler M. et al. Scanning tunneling spectroscopy on $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ single crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67, № 1. P. 353–356.
470. Kondo T. et al. Momentum Dependence of the Superconducting Gap in $NdFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ Single Crystals Measured by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, № 14. P. 147003.
471. Ding H. et al. Observation of Fermi-surface–dependent nodeless superconducting gaps in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ // EPL Europhys. Lett. 2008. Vol. 83, № 4. P. 47001.
472. Drozdov A.P., Eremets M.I., Troyan I.A. Superconductivity above 100 K in PH_3 at high pressures // arXiv:1508.06224. 2015. P. http://arxiv.org/abs/1508.06224.
473. Davari Esfahani M.M. et al. Superconductivity and unexpected chemistry of germanium hydrides under pressure // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 95, № 13. P. 134506.
474. Ma Y. et al. Divergent synthesis routes and superconductivity of ternary hydride MgSiH6 at high pressure // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 96, № 14. P. 144518.
475. Sun Y. et al. Route to a Superconducting Phase above Room Temperature in Electron-Doped Hydride Compounds under High Pressure // Phys. Rev. Lett. 2019. Vol. 123, № 9. P. 097001.
476. Audi G. et al. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties // Nucl. Phys. A. 2003. Vol. 729, № 1. P. 3–128.

477. Dakshinamoorthy M., Iyakutti K. Band structure, Fermi surface, superconductivity, and resistivity of actinium under high pressure // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30, № 12. P. 6943–6950.
478. Kaltsoyannis N. Seventeen-Coordinate Actinide Helium Complexes // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56, № 25. P. 7066–7069.
479. Jiang H. et al. Phase transitions of actinium dihydride: Pressure-induced charge transfer driving effect // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. Vol. 39, № 28. P. 15827–15835.
480. Farr J.D. et al. The crystal structure of actinium metal and actinium hydride // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 18. P. 42–47.
481. Flores-Livas J.A. et al. Interplay between structure and superconductivity: Metastable phases of phosphorus under pressure // Phys. Rev. Mater. 2017. Vol. 1. P. 024802–024810.
482. Lüders M. et al. Ab initio theory of superconductivity. I. Density functional formalism and approximate functionals // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, № 2. P. 024545.
483. Marques M.A.L. et al. Ab initio theory of superconductivity. II. Application to elemental metals // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, № 2. P. 024546.
484. Akashi R., Arita R. Density functional theory for superconductors with particle-hole asymmetric electronic structure // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88, № 1. P. 014514.
485. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41, № 11. P. 7892.
486. Saxena S.K. et al. Synchrotron X-ray Study of Iron at High Pressure and Temperature // Science. 1995. Vol. 269, № 5231. P. 1703–1704.
487. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth’s inner core // Nature. 2003. Vol. 424, № 6952. P. 1032–1034.
488. Tateno S. et al. The Structure of Iron in Earth’s Inner Core // Science. 2010. Vol. 330, № 6002. P. 359–361.
489. Morel P., Anderson P.W. Calculation of the Superconducting State Parameters with Retarded Electron-Phonon Interaction // Phys. Rev. 1962. Vol. 125, № 4. P. 1263–1271.
490. Lee K.-H., Chang K.J., Cohen M.L. First-principles calculations of the Coulomb pseudopotential μ*: Application to Al // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, № 3. P. 1425–1428.
491. Xe Y. et al. Superconductivity of lithium-doped hydrogen under high pressure. // Acta Cryst C. 2014. Vol. 70. P. 104–111.
492. Zhou D. et al. Ab initio study revealing a layered structure in hydrogen-rich KH_6 under high pressure // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86, № 1. P. 014118.
493. Hooper J. et al. Polyhydrides of the Alkaline Earth Metals: A Look at the Extremes under Pressure // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 6. P. 2982–2992.
494. Shao Z. et al. Unique Phase Diagram and Superconductivity of Calcium Hydrides at High Pressures // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 4. P. 2558–2564.

495. Zhang J. et al. High-temperature superconductivity in the Ti-H system at high pressures // Phys Rev B. 2020. Vol. 101. P. 134108.
496. Hooper J., Zurek E. Rubidium Polyhydrides Under Pressure: Emergence of the Linear H_3^- Species - Hooper - 2012 - Chemistry; A European Journal - Wiley Online Library // Chem Eur J. 2012. Vol. 18. P. 5013–5021.
497. Hutcheon M.J., Shipley A.M., Needs R.J. Predicting novel superconducting hydrides using machine learning approaches // ArXiv200109852 Cond-Mat. 2020.
498. Wu G. et al. Unexpected calcium polyhydride CaH_4: A possible route to dissociation of hydrogen molecules // J. Chem. Phys. 2019. Vol. 150, № 4. P. 044507.
499. Abe K. High-pressure properties of dense metallic zirconium hydrides studied by ab initio calculations // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98, № 13. P. 134103.
500. Xie H. et al. Hydrogen “penta-graphene-like” structure stabilized via hafnium: a high-temperature conventional superconductor // ArXiv200104076 Cond-Mat. 2020.
501. APS -APS March Meeting 2020 - Event - Superconductivity at 262 K in Yttrium Superhydride at High Pressures // Bulletin of the American Physical Society. American Physical Society.
502. Xie H. et al. Superconducting Zirconium Polyhydrides at Moderate Pressures // J. Phys. Chem. Lett. 2020. Vol. 11, № 3. P. 646–651.
503. Shamp A., Hooper J., Zurek E. Compressed Cesium Polyhydrides: Cs+ Sublattices and H3– Three-Connected Nets - Inorganic Chemistry (ACS Publications) // Inorg Chem. 2012. Vol. 51, № 17. P. 9333–9342.
504. Duda A.M. et al. Characterization of the superconducting state in hafnium hydride under high pressure // Phys. B Condens. Matter. 2018. Vol. 536. P. 275–279.
505. Ying J. et al. Synthesis and stability of tantalum hydride at high pressures // Phys. Rev. B. 2019. Vol. 99, № 22. P. 224504.
506. Li H. et al. Superconducting TaH5 at high pressure // New J. Phys. 2019. Vol. 21, № 12. P. 123009.
507. Personal information from Huang’s group, Jilin University.
508. Xiao X. et al. Structure and superconductivity of protactinium hydrides under high pressure // J. Phys. Condens. Matter. 2019. Vol. 31, № 31. P. 315403.
509. Hamlin J.J., Tissen V.G., Schilling J.S. Superconductivity at 17K in yttrium metal under nearly hydrostatic pressures up to 89GPa // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73, № 9. P. 094522.
510. Yabuuchi T. et al. Superconductivity of Ca Exceeding 25 K at Megabar Pressures // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. Vol. 75, № 8. P. 083703.
511. Profeta G. et al. Superconductivity in Lithium, Potassium, and Aluminum under Extreme Pressure: A First-Principles Study // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, № 4. P. 047003.
512. Nixon L.W., Papaconstantopoulos D.A., Mehl M.J. Calculations of the superconducting properties of scandium under high pressure // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, № 13. P. 134512.
513. Struzhkin V.V. et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 12267.

514. Kruglov I. et al. Refined phase diagram of the H-S system with high-Tc superconductivity // Phys. Rev. B. 2017. Vol. 96, № 22. P. 220101.
515. Viswanathan R. Martensitic transformations in V3Ga and Nb3Al // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, № 3. P. 277–281.
516. Speziale S. et al. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2001. Vol. 106. P. 515–528.
517. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Phys. B Condens. Matter. 1993. Vol. 192, № 1. P. 55–69.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Соединения W-B. Кристаллическая структура

Табл. 1. Данные о кристаллической структуре предсказанных соединений боридов вольфрама.

Фаза	V Å^3/атом	ρ г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
				атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*
I4/m-W_2B	12.34 12.23 [75]	16.97 17.05 [81]	a = 5.584 Å c = 4.751 Å a = 5.564 Å [75] c = 4.740 Å [75] a = 5.568 Å [81] c = 4.744 Å [81]	W1 B1	0.176 0.000	0.335 0.000	0.000 -0.221
Cm-W_4B_3	11.53	15.79	a = 6.237 Å b = 6.138 Å c = 4.500 Å β = 110.35°	W1 W2 W3 B1 B2	0.473 0.124 -0.382 0.327 -0.235	0.250 0.000 0.000 0.247 0.000	-0.455 0.134 0.127 -0.042 -0.288
C2-W_6B_5	11.14	15.35	a = 6.879 Å b = 8.498 Å c = 4.388 Å β = 72.73°	W1 W2 W3 W4 B1 B2 B3	0.134 0.329 0.000 0.000 -0.163 0.000 -0.329	0.356 0.065 0.065 -0.141 0.271 -0.228 0.149	0.170 0.334 0.000 0.500 0.335 0.000 0.164
Cm-W_8B_7	10.94	15.64	a = 9.067 Å b = 6.138 Å c = 6.289 Å β = 110.24°	W1 W2 W3 W4 W5 W6 B1 B2 B3 B4 B5	0.027 -0.473 0.029 0.237 -0.263 -0.472 -0.177 0.321 0.441 -0.058 0.316	0.000 0.000 0.000 0.253 0.246 0.000 0.000 0.000 0.251 0.244 0.000	0.076 0.075 -0.427 -0.066 0.424 -0.426 -0.278 0.222 -0.219 0.281 -0.282
α-WB	10.44 10.3 [75]	15.48	a = 3.139 Å c = 16.954 Å a = 3.115 Å [75] c = 16.930 Å [75] a = 3.116 Å [81] c = 16.930 Å [81] a = 3.126 Å [47] c = 16.901 Å [47]	W1 B1	0.000 0.000	0.000 0.000	0.803 0.656
β-WB	10.45	15.46	a = 3.173 Å b = 8.501 Å c = 3.099 Å	W1 B1	0.000 0.000	-0.355 -0.061	0.250 0.250

Фаза	V Å^3/атом	ρ г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
				атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*
$P\bar{4}2_1m$-WB	10.75	15.03	a = b = 4.334 Å c = 6.861 Å	W1	0.754	0.254	0.131
				W2	0.000	0.000	0.500
				B1	0.753	0.747	0.239
				B2	0.500	0.000	0.383
Pm-W_4B_7	9.71	12.61	a = 5.160 Å b = 2.982 Å c = 7.147 Å β = 103.89°	W1	0.072	0.500	-0.095
				W2	-0.434	0.000	-0.092
				W3	0.415	0.000	0.459
				W4	-0.075	0.500	0.459
				B1	-0.341	0.500	-0.317
				B2	-0.187	0.500	0.138
				B3	0.175	0.500	0.227
				B4	-0.323	0.000	0.231
				B5	0.318	0.500	-0.317
				B6	-0.159	0.000	-0.318
				B7	0.311	0.000	0.1357
$R\bar{3}m$-WB_2	9.59	11.85	a = 2.931 Å c = 11.605 Å	W1	0.000	0.000	0.500
				B1	0.000	0.000	-0.305
$P\bar{6}m2$-WB_3	8.79	10.21	a = 2.934 Å c = 4.719 Å	W1	0.667	0.333	0.000
				B1	0.000	0.000	-0.326
				B2	0.667	0.333	0.500
$P6_3/mmc$-WB_4	8.32	9.06	a = 2.948 Å c = 10.985 Å	W1	0.667	0.333	0.750
				B1	0.667	0.333	0.111
				B2	0.667	0.333	0.546
$Pmmn$-WB_5	8.27	7.95	a = 6.369 Å b = 5.199 Å c = 8.993 Å	W1	0.500	0.000	0.918
				W2	0.500	0.500	0.752
				W3	0.000	0.000	0.588
				B1	0.756	0.669	0.916
				B2	0.752	0.167	0.752
				B3	0.756	0.335	0.582
				B4	0.000	0.319	0.808
				B5	0.000	0.500	0.628

Соединения Mo-B. Кристаллическая структура

Табл. 2. Данные о кристаллической структуре предсказанных соединений в системе Mo-B в сравнении со сторонними данными.

Фаза	Объем Å^3/атом	ρ г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
				атом	атом	атом	атом
$I4/mcm$-Mo_2B	12.31	9.11	a = 5.561 Å c = 4.781 Å a = 5.54 Å [110] c = 4.74 Å [110] a = 5.54 Å [111] c = 4.73 Å [111]	Mo1 B1	0.168 0.000	0.331 0.000	0.000 0.250
$I4/mcm$-Mo_5B_3	11.62	9.14	a = 5.908 Å c = 10.94 Å	Mo1 Mo2 B1 B2	-0.334 0.000 -0.375 0.000	0.166 0.000 0.125 0.000	0.350 0.000 0.000 0.250
$P4/mbm$-Mo_3B_2	11.55	8.89	a = 6.042 Å c = 3.164 Å	Mo1 Mo2 B1	0.172 0.000 -0.387	0.672 0.000 0.113	0.500 0.000 0.000
$I4_1/amd$-MoB (α-MoB)	10.47	8.46	a = 3.132 Å c = 17.056 Å a = 3.11 Å [110] c = 16.97 Å [110] a = 3.10 Å [111] c = 16.95 Å [111]	Mo1 B1	0.000 0.000	0.000 0.000	0.302 0.155
$Cmcm$-MoB (β-MoB)	10.45	8.47	a = 3.164 Å b = 8.539 Å c = 3.095 Å a = 3.16 Å [110] b = 8.61 Å [110] c = 3.08 Å [110]	Mo1 B1	0.000 0.000	-0.144 -0.441	0.250 0.250
$R\bar{3}m$-MoB_2	9.23	7.04	a = 3.024 Å c = 20.099 Å a = 3.019 Å [46] c = 20.961 Å [46]	Mo1 B1 B2	0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000	0.075 0.182 0.332
$P6_3/mmc$-MoB_2	9.24	7.04	a = 3.027 Å c = 13.976 Å	Mo1 B1 B2 B3	0.333 0.333 0.333 0.000	0.667 0.667 0.667 0.000	-0.136 0.477 0.250 0.250
$P6/mmm$-MoB_2	8.88	8.00	a = 3.030 Å c = 3.349 Å	Mo1 B1	0.000 0.333	0.000 0.667	0.000 0.500
$R\bar{3}m$-Mo_2B_5	12.68	4.59	a = 3.086 Å c = 21.494 Å a = 3.01 Å [110] c = 20.93 Å [110] a = 3.1 Å [111] c = 20.92 Å [111]	Mo1 B1 B2 B3	0.000 0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000 0.000	0.0755 0.184 -0.331 0.500

Фаза	Объем Å^3/атом	ρ г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
				атом	атом	атом	атом
$P6_3/mmc$-Mo_2B_5	8.85	6.51	a = 3.015 Å c = 14.795 Å	Mo1 B1 B2 B3	0.000 0.333 0.333 0.000	0.000 0.667 0.667 0.000	-0.398 0.200 0.500 0.250
$R\bar{3}m$-MoB_3	9.26	5.75	a = 5.227 Å c = 9.382 Å a = 5.224 Å [45] c = 9.363 Å [45]	Mo1 B1	0.000 0.000	0.000 0.665	0.165 0.000
$P6_3/mmc$-MoB_3	9.27	5.75	a = 5.212 Å c = 6.305 Å a = 5.208 Å [46] c = 6.290 Å [46]	Mo1 Mo2 B1	0.000 0.333 -0.335	0.000 0.667 0.000	0.250 0.750 0.000
$P6_3/mmc$-MoB_4	8.41	6.01	a = 2.951 Å c = 11.005 Å a = 5.203 Å [111] c = 6.348 Å [111]	Mo1 B1 B2	0.333 0.333 0.333	0.667 0.667 0.667	0.750 -0.044 0.388
$Pmmn$-MoB_5	8.31	4.99	a = 5.197 Å b = 6.374 Å c = 8.993 Å	Mo1 Mo2 Mo3 B1 B2 B3 B4 B5	0.250 0.250 0.250 0.081 -0.417 0.415 0.431 0.250	0.250 0.750 0.750 0.494 0.498 0.494 0.250 0.250	-0.419 0.252 -0.087 0.416 0.252 0.082 0.309 0.129

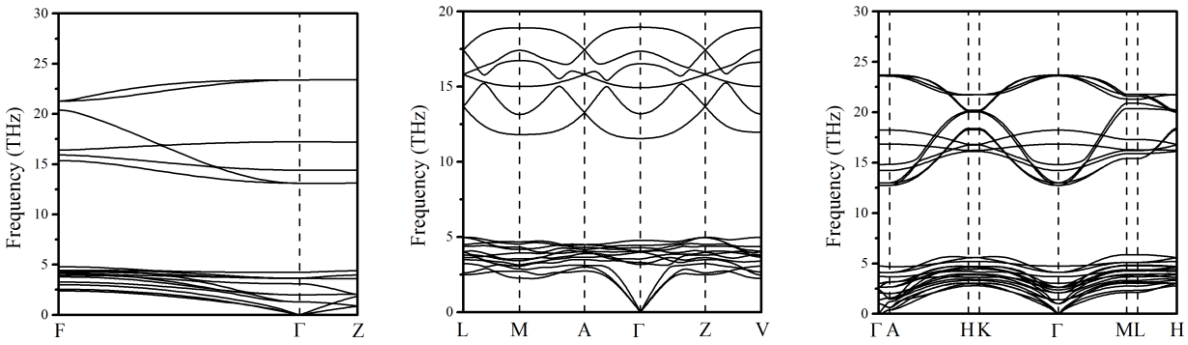
Соединения Hf-B. Кристаллическая структура, стабильность, механические свойства

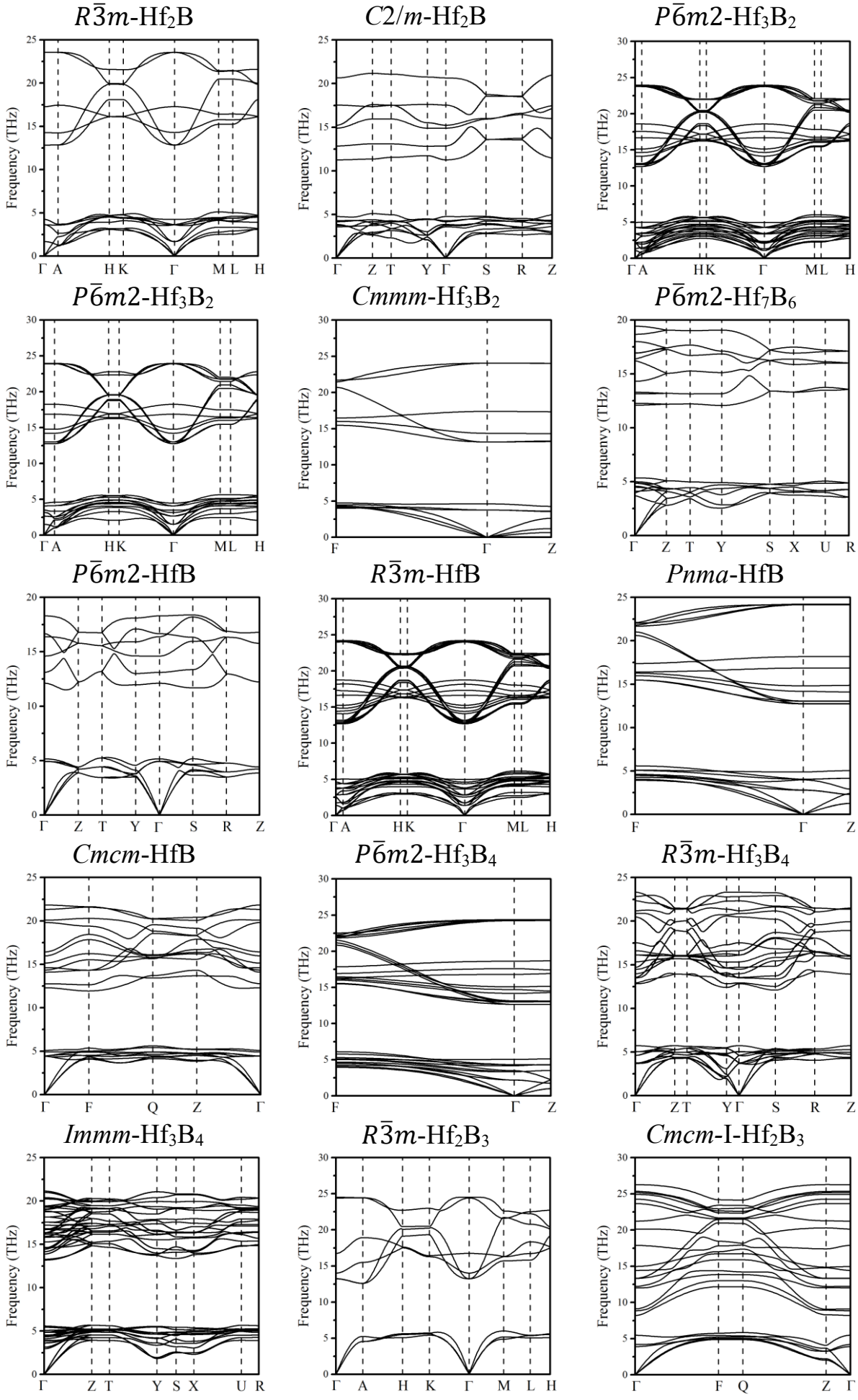
Табл. 3. Данные о кристаллической структуре предсказанных соединений в системе Hf-B в сравнении со сторонними данными.

Фаза	Симметрия	Параметры ячейки (Å)		Относительные координаты и атомные позиции
		Предсказанные	Сторонние	
Hf_2B	$R\bar{3}m$	*a*=3.165 *c*=33.664		Hf(6*c*)(0 0 0.203) Hf(6c)(0 0 0.051) B(6*c*)(0 0 0.667)
	*C*2/*m*	*a*=12.448 *b*=3.213 *c*=4.946 β=100.91°		Hf(4*i*)(0.657 0 0.335) Hf(4*i*)(0.921 0 0.205) B(4*i*)(0.734 0 0.902)
Hf_3B_2	$P\bar{6}m2$	a=3.163 c=17.205		Hf(2*i*)(0.667 0.333 0.701) Hf(2*g*)(0 0 0.147) Hf(1*f*)(0.667 0.333 0.5) Hf(1*e*)(0.667 0.333 0) B(2*g*)(0 0 0.602) B(2*h*)(0.333 0.667 0.602)
	$P\bar{6}m2$	a=3.158 c=8.697		Hf(2*i*)(0.667 0.333 0.198) Hf(1*b*)(0 0 0.5) B(1*a*)(0 0 0) B(1*c*)(0.333 0.667 0)
	Cmmm	a=13.494 b=3.189 c=3.454		Hf(2*a*)(0.5 0.5 0) Hf(4*h*)(0.150 0.5 0.5) B(4*g*)(0.215 0 0)
Hf_7B_6	$P\bar{6}m2$	a=3.157 c=20.714		Hf(1*c*)(0.333 0.667 0) Hf(2*h*)(0.333 0.667 0.249) Hf(2*h*)(0.333 0.667 0.416) Hf(2*i*)(0.667 0.333 0.122) B(2*i*)(0.667 0.333 0.332) B(1*b*)(0 0 0.5) B(2*g*)(0 0 0.669) B(1*f*)(0.666 0.333 0.5)
HfB	$P\bar{6}m2$	a=3.154 c=12.175		Hf(1*e*)(0.667 0.333 0) Hf(2*i*)(0.667 0.333 0.285) Hf(1*b*)(0 0 0.5) B(2*g*)(0 0 0.144) B(2*h*)(0.333 0.667 0.856)
	$R\bar{3}m$	a=3.155 c=18.475		Hf(6*c*)(0 0 0.907) B(6*c*)(0.667 0.333 0)
	Pnma	*a*=6.535 *b*=3.220 *c*=4.933	*a* = 6.496 *b* = 3.199 *c* = 4.840 [120]	Hf(4*c*)(0.678 0.25 0.125) B(4*c*)(0.529 0.25 0.593)
	Cmcm	*a*=3.516 *b*=9.153	*a* = 3.533 *b* = 9.223	Hf(4*c*)(0 0.642 0.75) B(4*c*)(0.5 0.444 0.75)

Фаза	Симметрия	Параметры ячейки (Å)		Относительные координаты и атомные позиции
		Предсказанные	Сторонние	
		c=3.224	*c* = 3.241 [122]	
Hf_3B_4	$P\bar{6}m2$	a=3.149 c=19.161		Hf(1*a*)(0 0 0) Hf(2*g*)(0 0 0.182) Hf(2*g*)(0 0 0.363) Hf(1*d*)(0.333 0.667 0.5) B(2*h*)(0.333 0.667 0.091) B(2*h*)(0.333 0.667 0.273) B(2*i*)(0.667 0.333 0.909) B(2*i*)(0.666 0.333 0.726)
	$R\bar{3}m$	a=3.148 b=28.899		Hf(6*c*)(0 0 0.880) Hf(3*a*)(0 0 0) B(6*c*)(0.667 0.333 0.939) B(6*c*)(0.333 0.667 0.939)
	Immm	a=3.505 b=3.183 c=14.639	a=3.522 b=3.205 c=14.731 [123]	Hf(4*i*)(0 0 0.683) Hf(2*b*)(0 0.5 0.5) B(4*i*)(0.5 0.5 0.372) B(4*j*)(0.5 0 0.563)
Hf_2B_3	$R\bar{3}m$	a=3.147 c=39.368		Hf(6*c*)(0 0 0.632) Hf(6*c*)(0 0 0.544) B(6*c*)(0.333 0.667 0.589) B(6*c*)(0.333 0.667 0.5) B(6*c*)(0.667 0.333 0.589)
	Cmcm	a=3.489 b=20.147 c=3.171		Hf(4*c*)(0 0.932 0.25) Hf(4*c*)(0 0.798 0.75) B(4*c*)(0.5 0.887 0.75) B(4*c*)(0.5 0.160 0.75) B(4*c*)(0.5 0.023 0.25)
	Immm	a=8.648 b=8.058 c=3.238		Hf(4*e*)(0.172 0 0) Hf(4*h*)(0.5 0.798 0) B(4*f*)(0.113 0.5 0) B(8*n*)(0.777 0.699 0)
HfB_2	*P*6/*mmm*	a=3.142 c=3.491	a=3.163 c=3.515 [114]	Hf(1*a*)(0 0 0) B(2*d*)(0.333 0.667 0.5)
HfB_3	*C*2/*m*	a=3.142 b=5.408 c=9.020 β=106.65°	a=3.143 b=5.407 c=9.393 [124]	Hf(4*i*)(0.167 0.5 0.200) B(8*j*)(0.701 0.169 0.596) B(4*g*)(0 0.167 0)
	$P\bar{1}$	a=6.432 b=4.652 c=5.430 α=90.02° β=114.78° γ=84.36°		Hf(2*i*)(0.402 0.893 0.203) Hf(2*i*)(0.799 0.294 0.387) B(2*i*)(0.048 0.550 0.165) B(2*i*)(0.196 0.215 0.770) B(2*i*)(0.190 0.209 0.420) B(2*i*)(0.994 0.029 0.837) B(2*i*)(0.606 0.597 0.641) B(2*i*)(0.596 0.601 0.965)
HfB_4	*Amm*2	a=10.173 b=5.379 c=3.158		Hf(4*c*)(0.830 0.5 0.748) B(8*f*)(0.343 0.669 0.265) B(4*e*)(0.5 0.337 0.979) B(4*d*)(0 0.333 0.249)

Фаза	Симметрия	Параметры ячейки (Å)		Относительные координаты и атомные позиции
		Предсказанные	Сторонние	
	Cmcm	a=5.361 b=3.135 c=10.366	a=5.306 b=3.134 c=10.356 [125]	Hf(4*c*)(0.5 0.582 0.75) B(16*h*)(0.169 0.623 0.920)
	*C*2/*m*	a=3.130 b=5.356 c=6.372 β=125.36°		Hf(2*a*)(0.5 0.5 0) B(8*j*)(0.433 0.669 0.340)
	*Ima*2	a=6.739 b=9.430 c=5.458		Hf(4*b*)(0.75 0.672 0.422) Hf(4*b*)(0.25 0.996 0.420) B(8*c*)(0.510 0.332 0.090) B(8*c*)(0.514 0.329 0.751) B(4*b*)(0.75 0.280 0.246) B(4*b*)(0.25 0.928 0.916) B(4*a*)(0.5 0 0.082) B(4*a*)(0.5 0 0.755)
HfB_5	*C*2/*m*	a=14.384 b=3.002 c=4.754 β=96.60°		Hf(4*i*)(0.121 0 0.213) B(4*i*)(0.043 0 0.656) B(4*i*)(0.275 0 0.067) B(4*i*)(0.225 0.5 0.550) B(4*i*)(0.979 0.5 0.156) B(4*i*)(0.880 0.5 0.317)
	Pmmn	a=5.352 b=6.704 c=9.269		Hf(2*b*)(0 0.5 0.576) Hf(2*a*)(0 0 0.25) Hf(2*a*)(0.5 0.5 0.090) B(8*g*)(0.831 0.741 0.415) B(8*g*)(0.333 0.741 0.253) B(8*g*)(0.164 0.740 0.083) B(2*b*)(0 0.5 0.132) B(4*f*)(0.175 0.5 0.311)
HfB_6	*Amm*2	a=6.735 b=5.322 c=3.155		Hf(2*a*)(0 0.5 0.853) B(8*f*)(0.262 0.669 0.373) B(4*e*)(0.5 0.336 0.089)
	*P*63*mc*	a=4.846 c=5.538		Hf(2*b*)(0.333 0.667 0.295) B(6*c*)(0.597 0.798 0.895) B(6*c*)(0.120 0.880 0.601)
HfB_{12}	$Fm\bar{3}m$	a=7.380	a=7.389 [114]	Hf(4*a*)(0 0 0) B(48*i*)(0.670 0.170 0)




$R\bar{3}m$-Hf_2B
$C2/m$-Hf_2B
$P\bar{6}m2$-Hf_3B_2
$P\bar{6}m2$-Hf_3B_2
$Cmmm$-Hf_3B_2
$P\bar{6}m2$-Hf_7B_6
$P\bar{6}m2$-HfB
$R\bar{3}m$-HfB
$Pnma$-HfB
$Cmcm$-HfB
$P\bar{6}m2$-Hf_3B_4
$R\bar{3}m$-Hf_3B_4
$Immm$-Hf_3B_4
$R\bar{3}m$-Hf_2B_3
$Cmcm$-I-Hf_2B_3
Frequency (THz)
Frequenvy (THz)
Γ A H K Γ M L H
Γ Z T Y Γ S R Z
Γ A HK Γ ML H
F Γ Z
Γ Z T Y S X U R
Γ Z T Y Γ S R Z
Γ A HK Γ ML H
F Γ Z
Γ F Q Z Γ
F Γ Z
Γ ZT YΓ S R Z
Γ Z T Y S X U R
Γ A H K Γ M L H
Γ F Q Z Γ

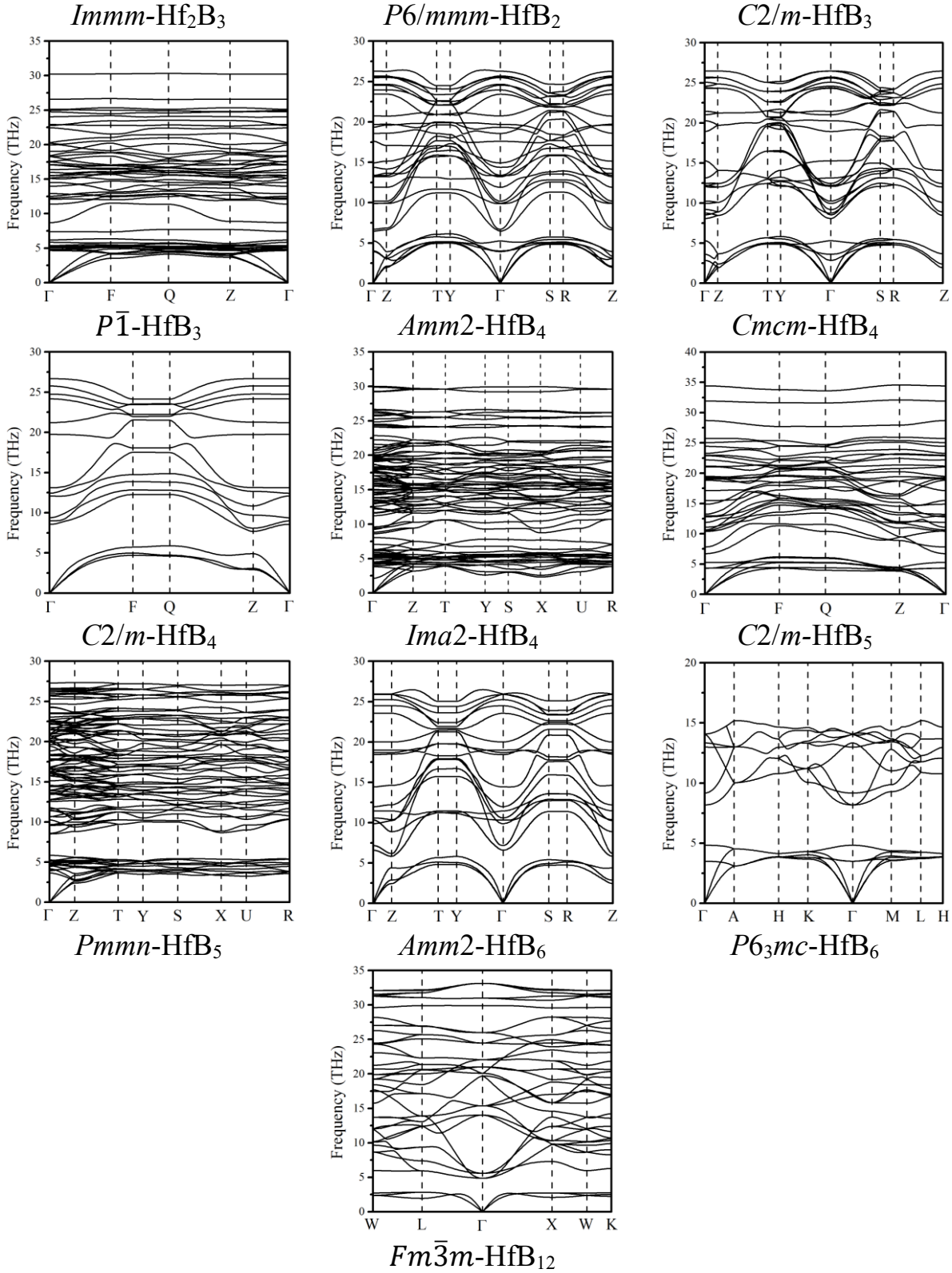
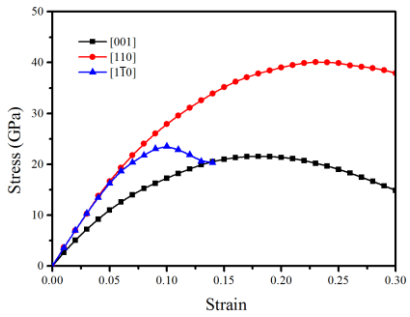


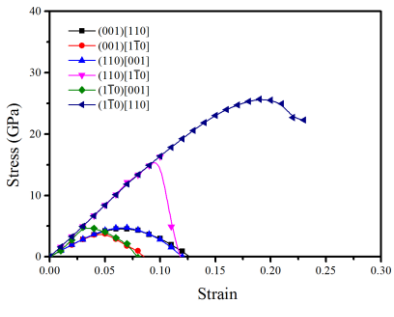
Рис. 1. Рассчитанные фононные спектры для предсказанных термодинамически стабильных и метастабильных боридов гафния.

Табл. 4. Рассчитанные упругие постоянные C_{ij} (в ГПа) для всех предсказанных боридов гафния (здесь указаны только 9 основных упругих констант).

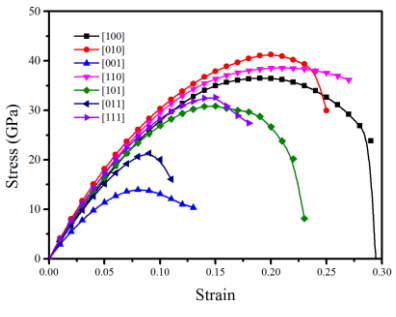
Фаза	Пространственная группа симметрии	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
Hf_2B	$R\bar{3}m$	306	74	74			262	55		
	$C2/m$	280	76	89	330	91	242	120	87	77
Hf_3B_2	$P\bar{6}m2$	349	72	86			270	75		
	$P\bar{6}m2$	339	77	88			266	75		
	$Cmmm$	201	101	115	375	81	308	128	137	137
Hf_7B_6	$P\bar{6}m2$	393	72	91			291	81		
HfB	$P\bar{6}m2$	409	79	95			312	101		
	$R\bar{3}m$	423	64	79			325	70		
	$Pnma$	407	104	117	464	99	348	180	161	202
	$Cmcm$	398	123	100	347	102	444	171	191	181
Hf_3B_4	$P\bar{6}m2$	478	77	107			352	127		
	$R\bar{3}m$	490	65	102			367	111		
	$Immm$	418	107	132	517	85	427	208	208	211
Hf_2B_3	$R\bar{3}m$	525	67	103			398	123		
	$Cmcm$	434	135	113	459	82	542	227	222	224
	$Immm$	453	95	109	512	107	448	207	164	175
HfB_2	$P6/mmm$	609	70	133			474	266		
HfB_3	$C2/m$	610	61	125	592	118	495	167	255	259
	$P\bar{1}$	545	101	85	560	98	638	238	230	203
HfB_4	$Amm2$	501	115	118	620	56	602	265	259	234
	$Cmcm$	607	55	92	617	107	513	252	197	261
	$C2/m$	629	57	107	595	96	527	163	250	251
	$Ima2$	458	122	120	621	64	520	248	187	214
HfB_5	$C2/m$	645	94	107	538	86	424	215	242	233
	$Pmmn$	498	115	81	447	112	490	203	202	208
HfB_6	$Amm2$	546	85	90	638	58	619	260	264	222
	$P6_3mc$	500	92	143			492	165		
HfB_{12}	$Fm\bar{3}m$	395	159					244		



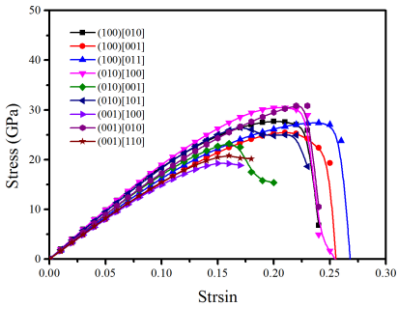
$P\bar{6}m2$-HfB



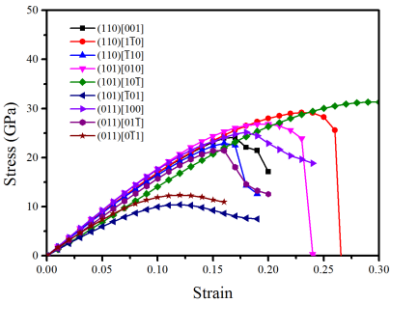
$P\bar{6}m2$-HfB



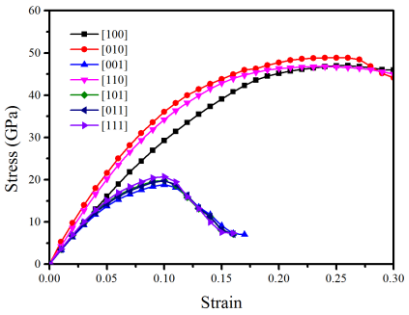
$Pnma$-HfB



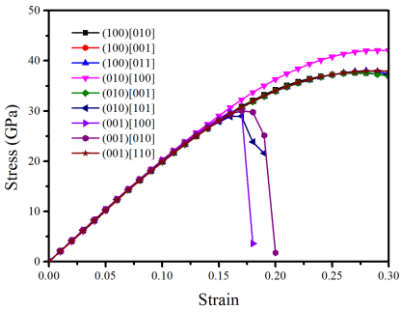
Pnma-HfB



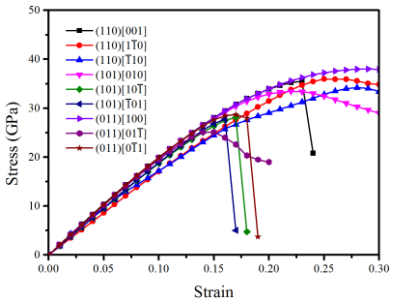
Pnma-HfB



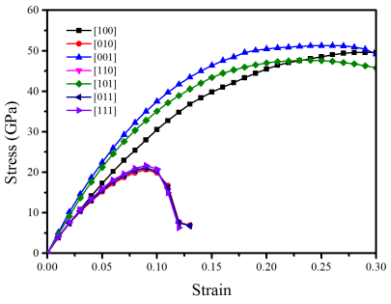
Immm-Hf_3B_4



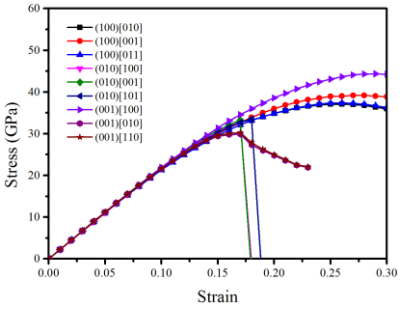
Immm-Hf_3B_4



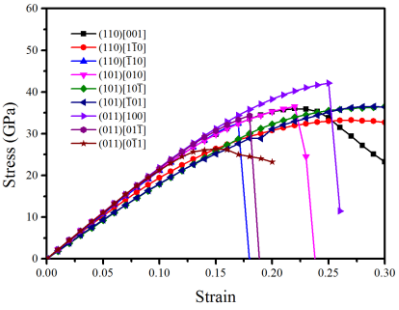
Immm-Hf_3B_4



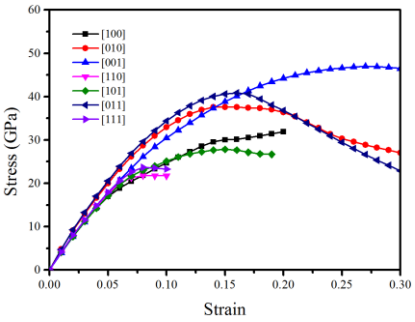
Cmcm-I-Hf_2B_3



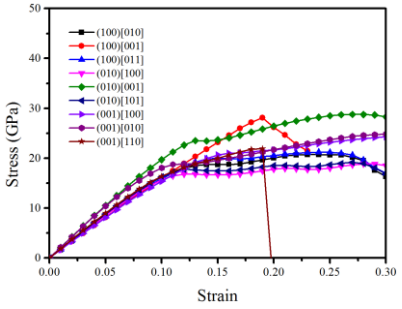
Cmcm-I-Hf_2B_3



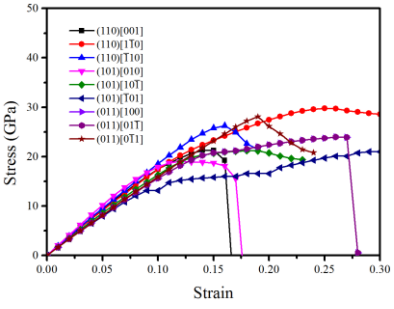
Cmcm-I-Hf_2B_3



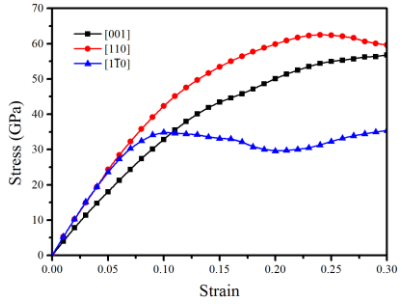
Immm-Hf_2B_3



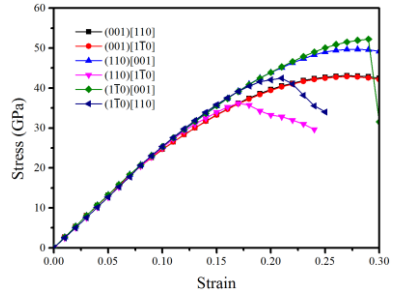
Immm-Hf_2B_3



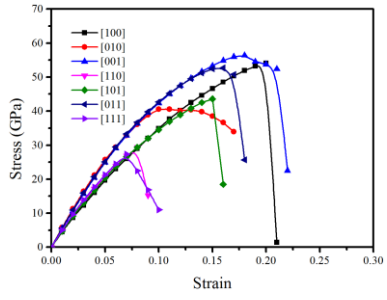
Immm-Hf_2B_3



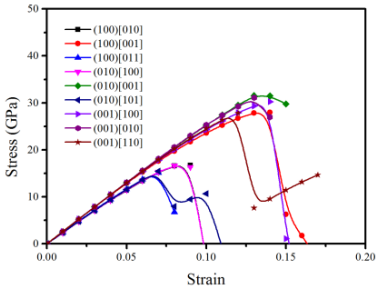
P6/mmm-HfB_2



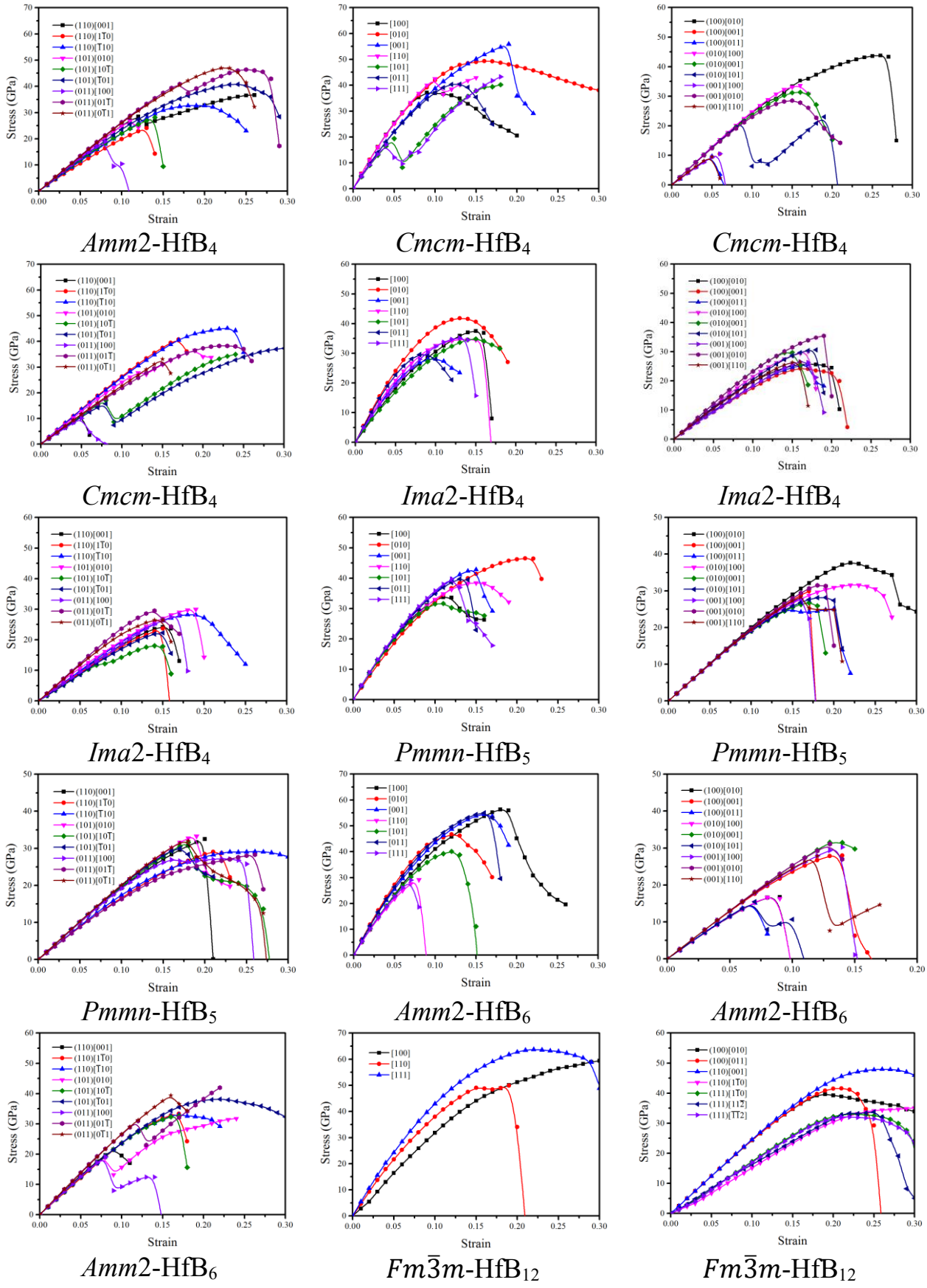
P6/mmm-HfB_2



*Amm*2-HfB_4



*Amm*2-HfB_4



*Amm*2-HfB_4 *Cmcm*-HfB_4 *Cmcm*-HfB_4

Cmcm-HfB_4 *Ima*2-HfB_4 *Ima*2-HfB_4

*Ima*2-HfB_4 *Pmmn*-HfB_5 *Pmmn*-HfB_5

Pmmn-HfB_5 *Amm*2-HfB_6 *Amm*2-HfB_6

*Amm*2-HfB_6 *Fm*$\bar{3}$*m*-HfB_{12} *Fm*$\bar{3}$*m*-HfB_{12}

Рис. 2. Рассчитанные зависимости напряжения от деформации (продольной и сдвиговой) для ряда предсказанных боридов гафния.

Соединения Fe-H. Кристаллическая структура

Табл. 5. Данные о кристаллических структурах, предсказанных соединений при давлении 150 ГПа.

Фаза	Объем, Å^3/с.е.	ρ, г/см^3	Параметры решётки, Å	Относительные координаты			
$Fm\bar{3}m$-FeH	9.08	10.36	a = b = c = 3.31	Fe1	0.000	0.000	0.000
				H1	0.500	0.500	0.500
$Pmmm$-Fe_3H_5	30.92	9.26	a = b = 2.34, c = 5.63	Fe1	0.000	0.000	-0.206
				Fe2	0.500	0.500	0.500
				H1	0.000	0.500	0.000
				H2	0.500	0.500	0.211
				H3	0.000	0.000	0.500
$Immm$-FeH_2	10.91	8.79	a = b = 2.34, c = 7.95	Fe1	0.000	0.000	-0.145
				H1	0.000	0.000	0.353
				H2	0.000	0.500	0.000
$Pm\bar{3}m$-Fe_3H_8 (5 ГПа)	54.57	5.34	a = b = c = 3.79	Fe1	0.000	0.500	0.500
				H1	-0.231	-0.231	-0.231
$Pm\bar{3}m$-FeH_3	12.69	7.69	a = b = c =2.55	Fe1	0.500	0.500	0.500
				H1	0.500	0.000	0.000
$I4/mmm$-Fe_3H_{13}	45.49	6.59	a = b = 2.3, c = 16.19	Fe1	0.000	0.000	0.145
				Fe2	0.000	0.000	0.000
				H1	0.000	0.500	0.068
				H2	0.000	0.000	-0.366
				H3	0.000	0.500	0.204
				H4	0.000	0.000	0.235
				H5	0.000	0.000	0.500
$I4/mmm$-FeH_5	16.41	6.16	a = b = 2.39, c = 11.51	Fe1	0.000	0.000	-0.103
				H1	0.000	0.500	-0.185
				H2	0.000	0.000	0.409
				H3	0.000	0.000	0.231
				H4	0.000	0.500	0.000
$C2/m$ - FeH_6 (80 ГПа)	22.31	4.606	a = 5.90, b = 4.36, c = 3.70, β = 69.84°	Fe1	-0.158	0.000	-0.165
				H1	0.111	0.000	-0.213
				H2	-0.340	0.102	-0.341
				H3	-0.370	0.144	0.174
				H4	0.000	-0.214	0.500
$Cmmm$-FeH_6	18.36	5.59	a = b = 3.38, c = 6.49	Fe1	0.000	0.000	0.317
				H1	0.250	0.250	0.500
				H2	0.000	0.500	0.334
				H3	0.250	0.250	-0.169
				H4	-0.392	0.000	0.000
				H5	0.000	0.000	-0.089

Соединения U-H. Кристаллическая структура, стабильность и электронные свойства

Табл. 6. Кристаллическая структура предсказанных гидридов урана. В скобках указано давление, при котором приведены параметры решётки.

Фаза	Симметрия	Параметры решётки, Å	Относительные координаты			
UH (30 ГПа)	$Cmcm$	a = 4.637 b = 4.945 c = 3.548	U1 H1	0.000 0.000	0.181 -0.399	0.250 0.250
UH (65 ГПа)	$P\,6_3/mmc$	a = 3.478 c = 3.361	U1 H1	0.333 0.000	0.667 0.000	0.750 0.000
U_2H_3 (30 ГПа)	$Ibam$	a = 10.175 b = 4.881 c = 3.537	U1 H1 H2	-0.375 -0.170 0.500	-0.312 -0.397 0.000	0.000 0.000 0.250
UH_2 (30 GPa)	$Pbcm$	a = 5.398 b = 4.867 c = 3.589	U1 H1 H2	0.261 0.349 0.051	-0.061 0.355 0.250	0.250 0.250 0.000
U_2H_5 (30 ГПа)	$C\,2/c$	a = 5.164 b = 5.232 c = 7.480 β = 96.18°	U1 H1 H2 H3	-0.217 -0.338 0.103 0.000	0.050 0.323 0.429 0.224	-0.096 0.358 -0.350 0.250
α-UH_3 (0 ГПа)	$Pm\bar{3}n$	a = 4.118	U1 H1	0.000 0.250	0.000 0.500	0.000 0.000
β-UH_3 (0 ГПа)	$Pm\bar{3}n$	a = 6.576	U1 U2 H1	0.000 0.250 0.000	0.000 0.000 0.155	0.000 0.500 -0.304
U_3H_{10} (20 ГПа)	$Immm$	a = 3.836 b = 12.089 c = 3.997	U1 U2 H1 H2 H3 H4	0.000 0.000 0.000 -0.246 0.000 0.000	0.000 -0.331 0.156 0.500 -0.416 -0.266	0.000 0.000 0.237 0.000 0.500 0.500
UH_5 (20 ГПа)	$P6_3mc$	a = 3.695 c = 5.816	U1 H1 H2 H3	0.333 0.000 -0.172 0.333	0.667 0.000 0.172 0.667	-0.400 0.137 0.410 0.224

Фаза	Симметрия	Параметры решётки, Å	Относительные координаты			
UH_6 (20 ГПа)	$P\,6_3/mmc$	a = 3.944 c = 5.385	U1 H1	0.333 -0.177	0.667 -0.354	0.250 0.097
U_2H_{13} (20 GPa)	$P\bar{6}m2$	a = 3.908 c = 5.521	U1 U2 H1 H2 H3	0.667 0.000 0.150 -0.490 0.333	0.333 0.000 -0.150 0.490 0.667	0.000 0.500 -0.169 0.345 0.000
UH_7 (20 ГПа)	$P\,6_3/mmc$	a = 3.894 c = 5.645	U1 H1 H2	0.3333 0.0 -0.1822	0.6667 0.0 -0.3644	0.25 0.25 0.0789
UH_8 (50 ГПа)	$Fm\bar{3}m$	a = 5.158	U1 H1	0.000 -0.366	0.000 -0.366	0.000 -0.366
U_2H_{17} (300 ГПа)	$P\bar{4}m2$	a = 3.235 c = 4.578	U1 H1 H2 H3 H4 H5	0.000 0.282 -0.268 -0.230 -0.275 0.000	0.500 0.500 0.000 0.000 0.500 0.000	-0.249 0.113 -0.138 -0.390 0.389 0.000
UH_9 (300 ГПа)	$P\,6_3/mmc$	a = 3.190 c = 5.553	U1 H1 H2 H3	0.333 0.184 0.000 0.333	0.667 0.369 0.000 0.667	0.250 -0.062 0.348 0.750
UH_9 (300 ГПа)	$F\bar{4}3m$	a = 4.609	U1 H1 H2 H3	0.250 -0.392 -0.132 0.000	0.250 -0.392 -0.132 0.000	0.250 -0.392 -0.132 0.000

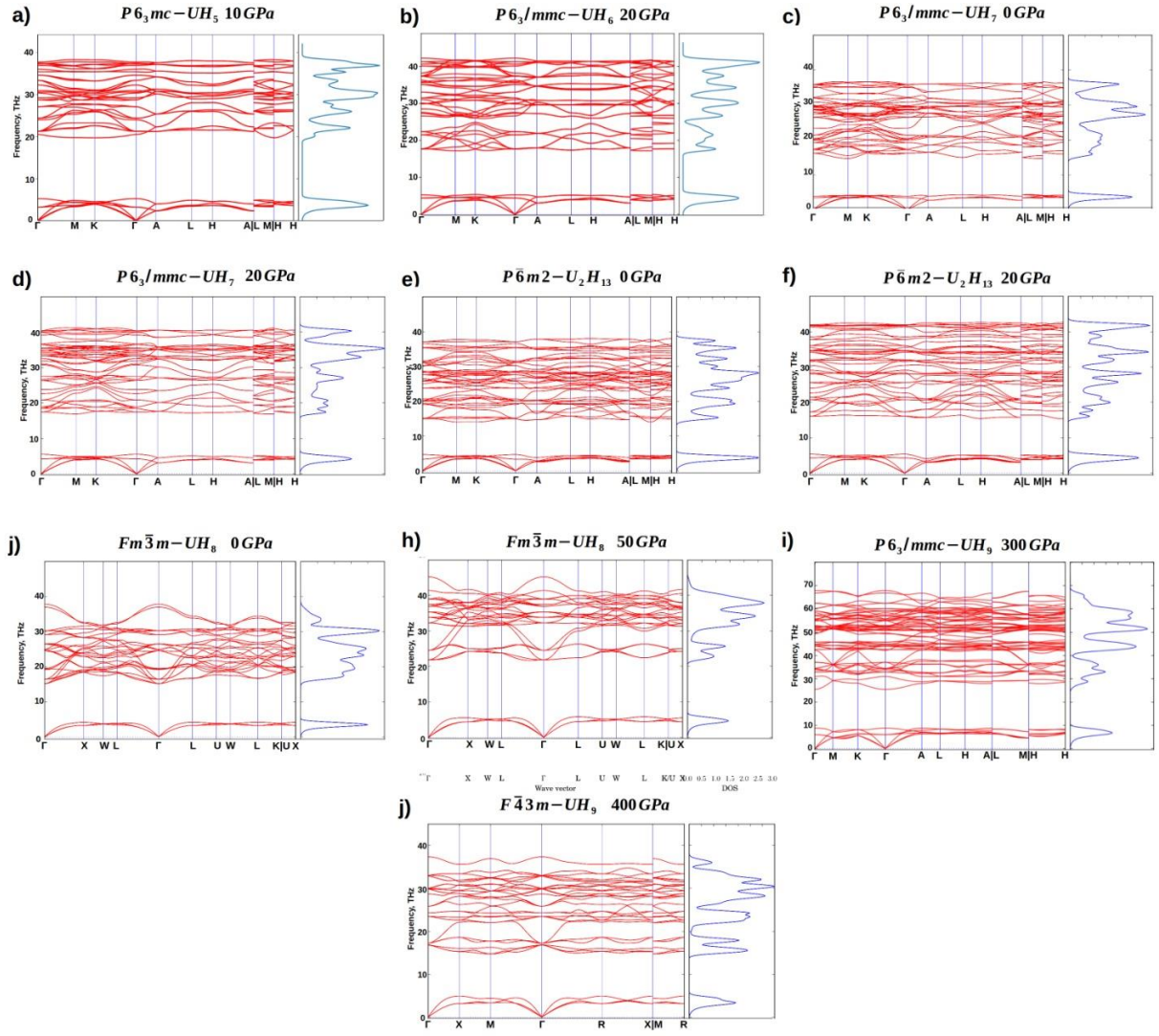


Рис. 3. Рассчитанные фононные спектры для предсказанных гидридов урана в области их термодинамической стабильности.

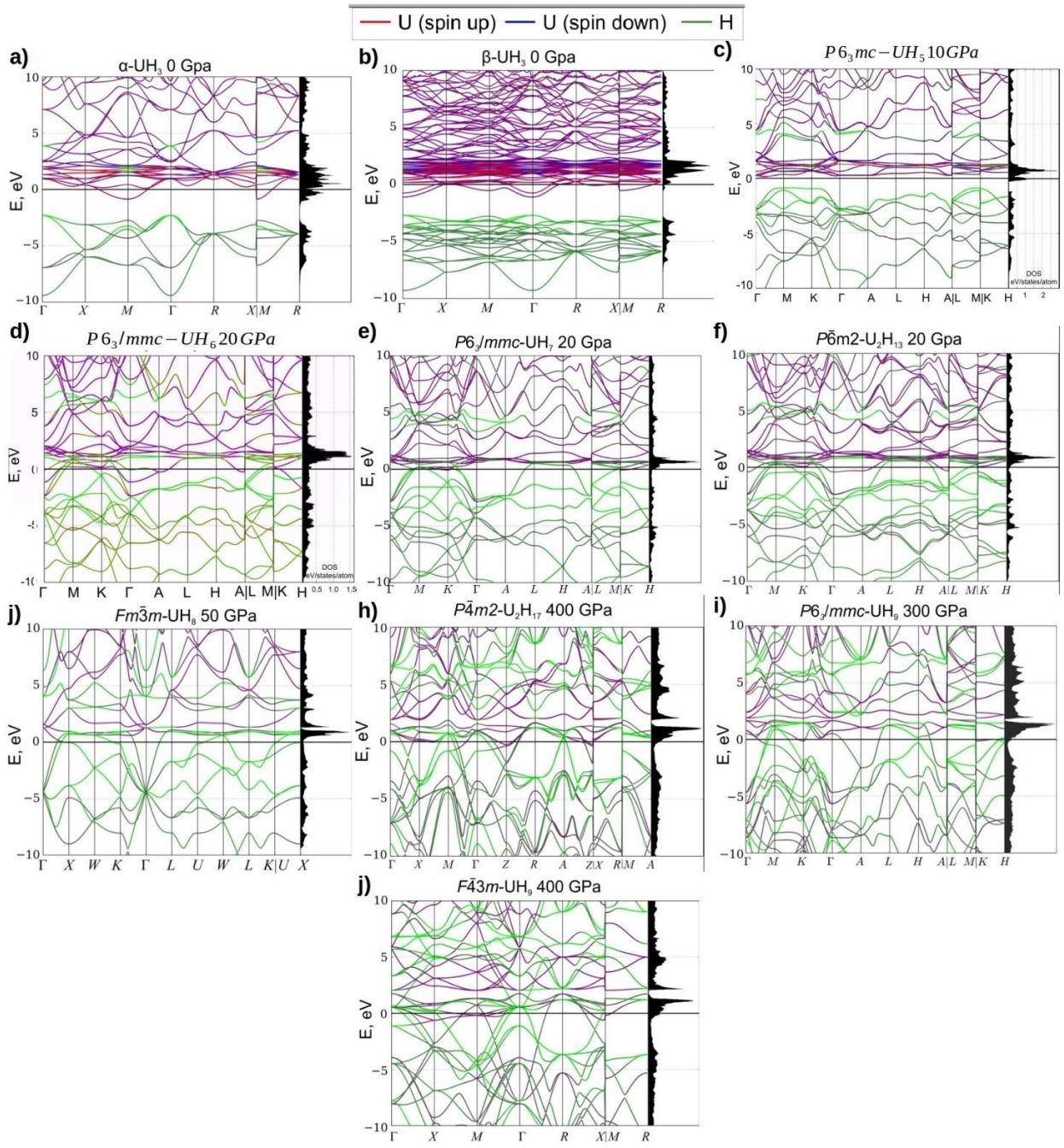


Рис. 4. Электронная зонная структура и плотности электронных состояний для предсказанных гидридов урана в области их термодинамической стабильности. Красным цветом показан вклад атомов урана со спином вверх, синим цветом – со спином вниз, зеленый цвет – вклад атомов водорода.

Соединения Ac-H. Кристаллическая структура, стабильность и электронные свойства

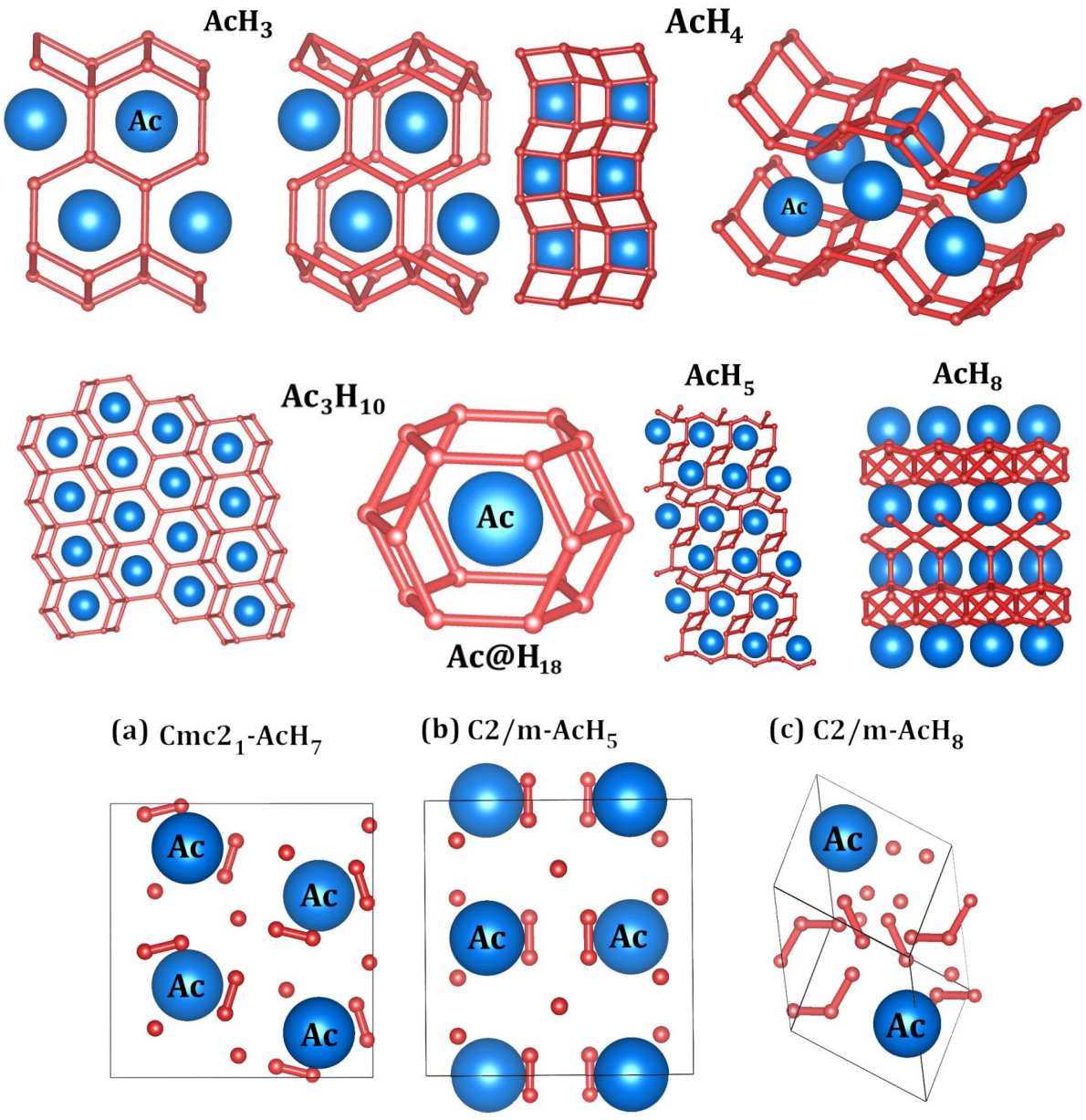


Рис. 5. Кристаллическая структура предсказанных гидридов актиния.

Табл. 7. Данные о кристаллической структуре предсказанных гидридов актиния.

Соединение	Давление, ГПа	Объём ячейки, Å^3	ρ, г/см^3	Параметры решётки, Å	Относительные координаты			
					Ac	0.000	-0.118	0.250
				a = 2.843	H1	0.000	-0.316	0.250
Cmcm-AcH$_3$	150	90.23	16.70	b = 11.00	H2	0.000	-0.466	0.250
				c = 2.885	H3	0.000	0.250	0.250
				a = 2.96	Ac	0.000	-0.402	0.250
Cmcm-AcH$_4$	100	109.24	14.04	b = 6.99	H1	0.000	-0.115	0.420

Соединение	Давление, ГПа	Объём ячейки, Å^3	ρ, г/см^3	Параметры решётки, Å	Относительные координаты			
				c = 5.28	H2	0.000	0.301	0.126
$Cmmm$-Ac_3H_{10}	150	69.70	16.46	a = 17.05 b = 2.87 c = 2.85	Ac1	0.500	0.000	0.000
					Ac2	0.174	0.000	0.500
					H1	-0.371	0.000	0.000
					H2	-0.088	0.000	0.000
					H3	-0.272	0.000	0.000
					H4	0.411	0.000	0.500
					H5	-0.049	0.000	0.500
$C2/m$-AcH_5	50	146.83	10.49	a = 4.06 b = 6.11 c = 5.93 β = 92.71°	Ac	-0.259	0.000	0.231
					H1	0.250	0.4307	-0.392
					H2	0.228	0.147	0.124
					H3	0.000	-0.250	0.500
$P\bar{1}$-AcH_5	150	52.96	14.55	a = 3.57 b = 2.98 c = 5.42 α = 80.8° β =87.1° γ = 110.3°	Ac	0.270	-0.175	-0.265
					H1	0.353	-0.428	0.120
					H2	-0.157	0.118	-0.112
					H3	-0.259	-0.237	-0.037
					H4	-0.113	0.193	-0.375
					H5	-0.284	-0.427	-0.433
$C2/m$-AcH_8	150	62.51	12.48	a = 6.37 b = 3.73 c = 5.36 β = 101.2°	Ac	-0.214	0.000	0.224
					H1	0.000	-0.249	0.000
					H2	-0.441	0.000	-0.124
					H3	0.105	0.000	0.128
					H4	-0.322	0.000	-0.415
					H5	-0.432	0.251	0.410
					H6 H7	-0.134	0.00	-0.368
Cm-AcH_{10}	100	78.69	10.0	a = 6.35 b = 6.87 c = 3.78 β =57.7°	Ac	0.000	-0.087	0.000
					H1	-0.110	0.419	-0.102
					H2	0.364	0.165	-0.395
					H3	-0.093	0.380	0.410
					H4	-0.143	0.179	-0.410
					H5	-0.274	0.373	0.266
$R\bar{3}m$-AcH_{10}	200	32.2	12.22	a = 3.6 b = 3.6 c = 8.02 γ = 120°	Ac	0.000	0.000	0.000
					H1	0.169	-0.169	0.225
					H2	0.000	0.000	0.403
					H3	0.000	0.000	0.253
I4/mmm-AcH_{12}	150	38.3	10.36	a = 3.74 b = 3.74 c = 5.48	Ac	0.000	0.000	0.500
					H1	0.000	0.291	-0.171
					H2	-0.269	0.000	0.000
$P\bar{6}m2$-AcH_{16}	150	45.3	8.91	a = 3.77 b = 3.72 c = 3.77 γ = 120°	Ac	0.667	0.333	0.000
					H1	0.167	-0.167	0.245
					H2	0.369	0.301	0.500
					H3	0.000	0.000	0.191
					H4	0.333	0.667	0.228

Табл. 8. Энергия нулевых колебаний (*ZPE*) и температурная часть свободной энергии Гельмгольца (F_{th}) для наиболее интересных гидридов актиния при 150 ГПа.

Температура	Давление 150 ГПа				
	0 K	300 K	500 K	1000 K	1500 K
	ZPE, эВ/атом	F_{th}, эВ/атом			
$Cmcm$-AcH_3	0.1358	-0.0297	-0.0738	-0.2248	-0.4107
$Cmmm$-Ac_3H_{10}	0.1375	-0.0265	-0.0681	-0.2124	-0.3916
$P\bar{1}$-AcH_5	0.1388	-0.0223	-0.0608	-0.1972	-0.3684
C2/m-AcH_8	0.1394	-0.0333	-0.0778	-0.2264	-0.4072
$R\bar{3}m$-AcH_{10}	0.1405	-0.0329	-0.0781	-0.2300	-0.4154
I4/mmm-AcH_{12}	0.1519	-0.0330	-0.0802	-0.2397	-0.4349
$P\bar{6}m2$-AcH_{16}	0.159	-0.0297	-0.0738	-0.2248	-0.4107

$$* F_{th} = k_B T \cdot \int_{\Omega} PHDOS(\omega) \cdot \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] d\hbar\omega$$

Табл. 9. Энергия нулевых колебаний (*ZPE*) и температурная часть свободной энергии Гельмгольца (F_{th}) для высших гидридов актиния при 250 ГПа.

Температура	Давление 250 ГПа				
	0 K	300 K	500 K	1000 K	1500 K
	ZPE, эВ/атом	F_{th}, эВ/атом			
$R\bar{3}m$-AcH_{10}	0.1624	-0.0248	-0.0643	-0.2035	-0.3776
I4/mmm-AcH_{12}	0.1763	-0.0238	-0.0620	-0.1977	-0.3682
$P\bar{6}m2$-AcH_{16}	0.1821	-0.0207	-0.0563	-0.1854	-0.3493

Табл. 10. Рассчитанные энтальпии для гидридов актиния, связанные с фазовым переходом AcH_2 при 0 K. $H(Fm\bar{3}m$-Ac) = -4.902 эВ/атом.

P, ГПа	*H*, эВ					
	$Fm\bar{3}m$-AcH_2	$P4_2/mmc$-AcH_2	*Imma*-AcH_2	$P6_3/mmm$-AcH_2	$Fm\bar{3}m$-AcH_3	$Fm\bar{3}m$-AcH
0	-12.591	-12.242	-12.188	-11.107	-16.443	-16.443
10	-9.599	-9.531	-9.468	-8.806	-13.565	-5.711
20	-6.934	-7.103	-7.072	-6.696	-10.952	-3.568
30	-4.491	-4.871	-4.889	-4.601	-8.521	-1.600
40	-2.234	-2.786	-2.863	-2.672	-6.232	0.212
50	-0.113	-0.816	-0.953	-0.821	-4.055	1.917
60	1.893	1.058	0.857	0.903	-1.973	3.534
70	3.789	2.855	2.588	2.544	0.0285	5.078

Табл. 11. Рассчитанные энтальпии для гидридов актиния, связанные с разложением AcH_4 при 0 K.

	H, эВ			
P, ГПа	*Cmcm*-AcH_4	*Cmmm*-Ac_3H_{10}	$P\bar{1}$-AcH_5	*C2/m*-AcH_8
100	3.529	13.413	2.109	-1.777
120	6.926	23.034	5.776	2.602
140	10.161	32.205	9.273	6.773
160	13.264	41.034	12.615	10.760
180	16.235	49.505	15.850	14.589
200	19.125	57.692	18.975	18.285
220	21.927	65.628	22.006	21.866
240	24.658	73.342	24.949	25.347

Табл. 12. Рассчитанные энтальпии для гидридов актиния, связанные с разложением AcH_{12} при 0 K.

	H, эВ			
P, ГПа	$R\bar{3}m$-AcH_{10}	$C2/m$-AcH_8	$P\bar{6}m2$-AcH_{16}	*I4/mmm*-AcH_{12}
150	7.56	8.789	3.85	6.383
170	11.93	12.693	9.551	11.203
190	16.141	16.453	15.044	15.836
210	20.219	20.089	20.354	20.328
230	24.178	23.618	25.500	24.684
250	28.028	27.053	30.500	28.919
270	31.78	30.400	35.367	33.046
290	35.441	33.665	40.114	37.072
310	39.07	36.857	44.753	41.006
330	42.558	39.983	49.292	44.856
350	45.973	43.046	53.738	48.636

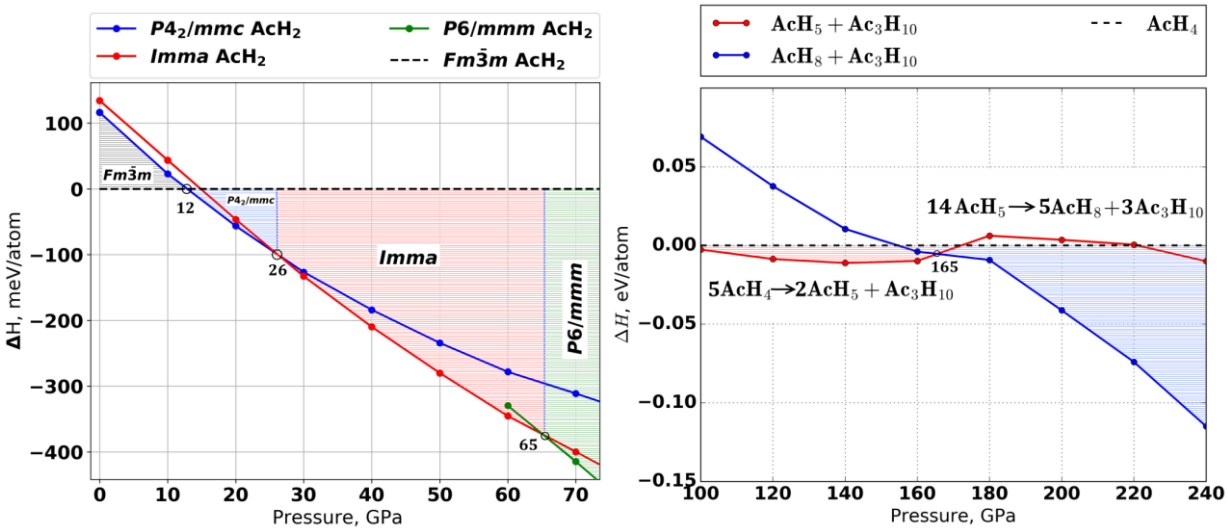


Рис. 6. (слева) Энтальпии образования фаз AcH_2 при различных давлениях. (справа) Энтальпия реакции, определяющей стабильность AcH_4 и AcH_5.

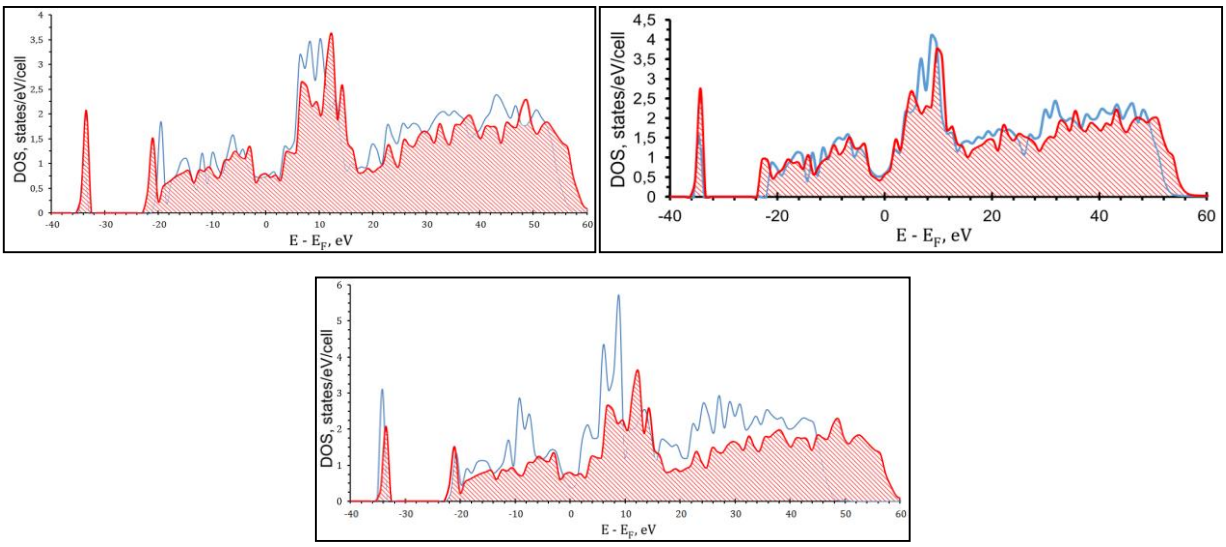


Рис. 7. Плотность электронных состояний для (слева направо) $R\bar{3}m$-AcH_{10}, $I4/mmm$-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16} при 150 (синий цвет) и 250 ГПа (красный цвет).

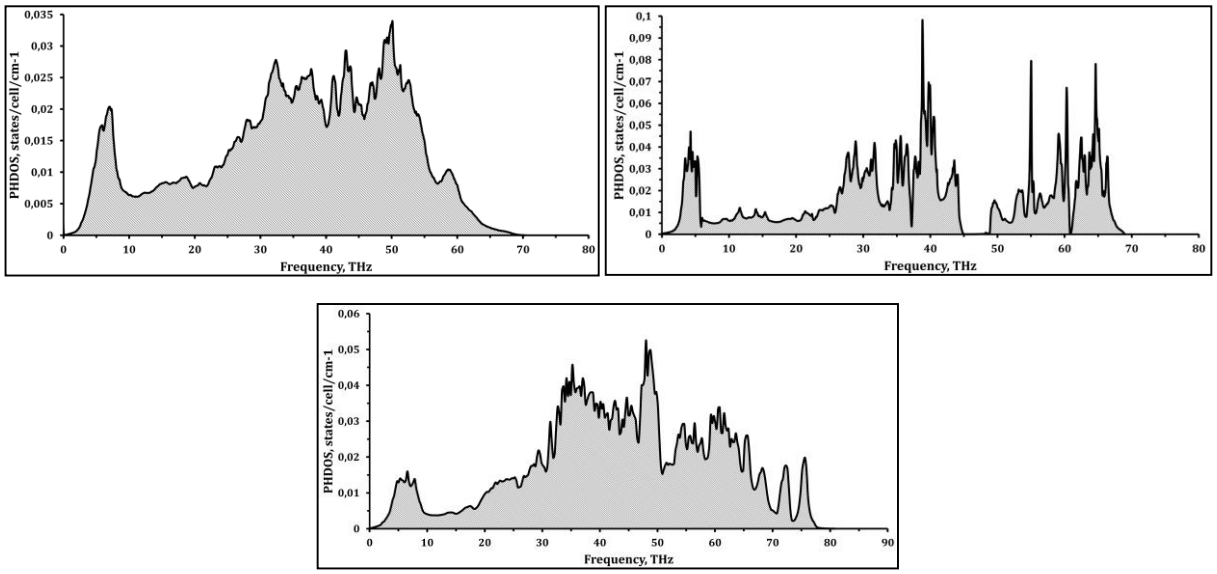


Рис. 8. Плотность фононных состояний для (слева направо) $R\bar{3}m$ -AcH_{10}, $I4/mmm$-AcH_{12} и $P\bar{6}m2$-AcH_{16} при 200, 150 и 250 ГПа, соответственно.

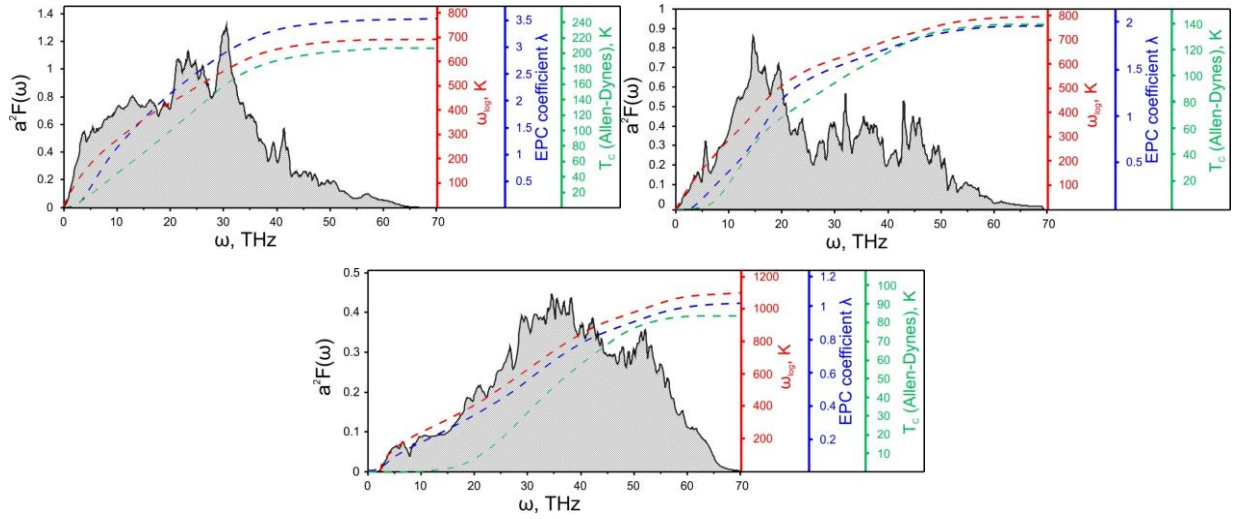


Рис. 9. Спектральные функции Элиашберга для $R\bar{3}m$-AcH_{10} при давлениях 200, 250 и 300 ГПа.

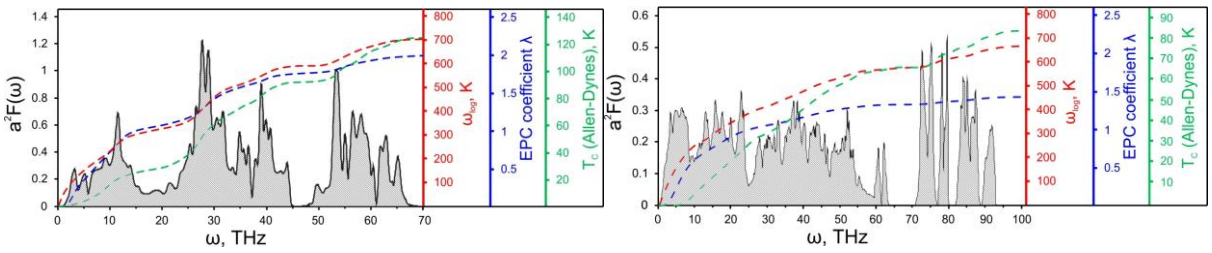


Рис. 10. Спектральные функции Элиашберга для *I4/mmm*-AcH_{12} при давлениях 150 и 300 ГПа.

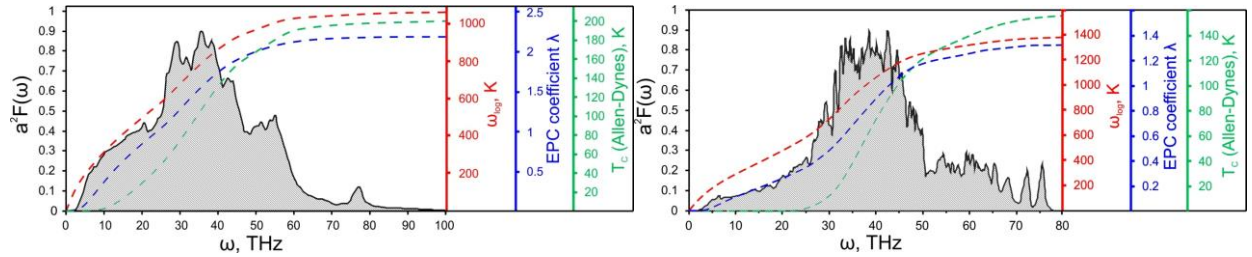


Рис. 11. Спектральные функции Элиашберга для $P\bar{6}m2$-AcH_{16} при давлениях 150 и 250 ГПа.

Соединения La-H. Кристаллическая структура, стабильность, сверхпроводящие свойства

Табл. 13. Кристаллическая структура предсказанных гидридов лантана

Соединение	Давление, ГПа	Параметры решётки	Относительные координаты			
$Fm\bar{3}m$-LaH	50	a = 4.53 Å	La	0.500	0.500	0.500
			H	0.000	0.000	0.000
$Pnma$-LaH_3	50	a = 7.20 Å, b = 4.57 Å, c = 3.67 Å	La	-0.365	0.250	-0.320
			H1	0.394	-0.001	-0.171
			H2	0.356	0.250	0.332
$Cmc2_1$-LaH_7	50	a = 7.20 Å, b = 4.57 Å, c = 3.67 Å	La	0.000	-0.159	-0.452
			H1	0.000	0.466	0.408
			H2	0.000	0.245	-0.300
			H3	0.000	-0.365	0.241
			H4	0.000	0.174	0.420
			H5	0.250	0.417	0.237
			H6	0.000	-0.497	-0.465
$P6/mmm$-LaH_2	150	a = 2.80 Å, c = 2.72 Å	La	0.000	0.000	0.000
			H	0.333	0.667	0.500
$Cmcm$-LaH_3	150	a = 2.76 Å, b = 10.69 Å, c = 2.80 Å	La	0.000	0.118	0.250
			H1	0.000	0.467	0.250
			H2	0.000	0.313	0.250
			H3	0.000	-0.25	0.250
$Cmmm$-La_3H_{10}	150	a = 16.70 Å, b = 2.77 Å, c = 2.75 Å	La1	-0.326	0.000	0.500
			La2	0.000	0.000	0.000
			H1	-0.089	0.000	0.500
			H2	0.128	0.000	0.000
			H3	-0.228	0.000	0.000
			H4	-0.449	0.000	0.500
			H5	0.411	0.000	0.000
$I4/mmm$-LaH_4	150	a = 2.74 Å, c = 6.03 Å	La	0.000	0.000	0.500
			H1	0.000	0.500	0.250
			H2	0.000	0.000	-0.153
$P\bar{1}$-LaH_5	150	a = 2.91Å, b = 5.26 Å, c = 3.47 Å, α = 93.34, β = 110.24, γ = 98.71	La	-0.327	-0.266	-0.273
			H1	0.263	0.036	-0.255
			H2	0.073	0.431	-0.280
			H3	-0.067	0.122	-0.349
			H4	-0.304	0.375	-0.108
			H5	-0.376	0.112	-0.151
$R\bar{3}m$-LaH_{10}	150	a = 3.66 Å, c = 8.53 Å	La	0.000	0.000	0.500
			H1	0.000	0.000	0.097
			H2	-0.168	0.168	0.276
			H3	0.000	0.000	-0.259
$Fm\bar{3}m$-LaH_{10}	150	a = 5.08 Å	La	0.000	0.000	0.000
			H1	-0.378	-0.378	-0.378
			H2	0.2500	0.2500	0.2500
	150	a = 3.68 Å,	La	0.000	0.000	0.000

Соединение	Давление, ГПа	Параметры решётки	Относительные координаты			
$P6/mmm$-LaH_{16}		c = 3.70 Å	H1	-0.276	0.000	0.500
			H2	0.500	0.000	0.245
			H3	0.333	0.667	-0.203

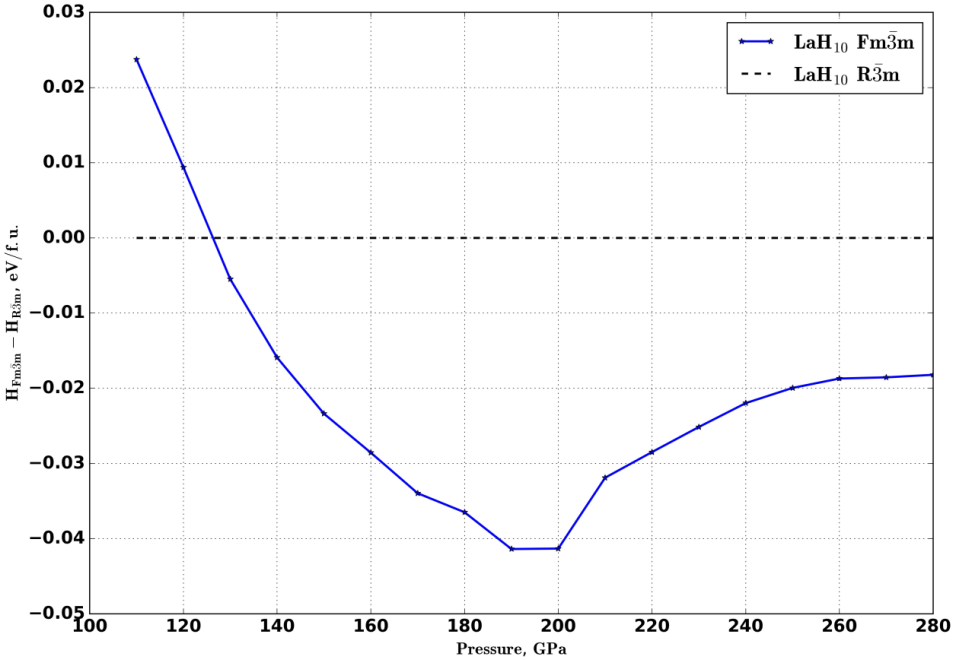


Рис. 12. Разница энтальпий между $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} и $R\bar{3}m$-LaH_{10}. Несомненно, фазовый переход $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$ играет важную роль при измерения сверхпроводящих свойств LaH_{10}. Подобные структурные фазовые переходы сопровождают сверхпроводимость в H_3S ($C2/c \rightarrow R\bar{3}m \rightarrow Im\bar{3}m$) [514], Nb_3Al, V_3Ga [515] и других известных сверхпроводниках.

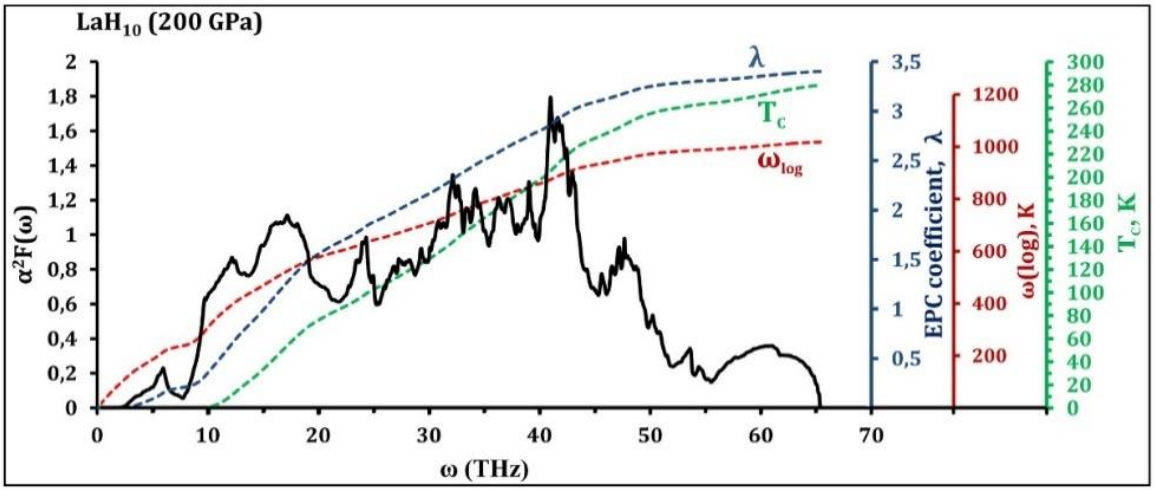


Рис. 13. Спектральная функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (черный цвет) и интегральные величины ω_{log} (красный), постоянной ЭФВ λ (синий), T_C (зелёный) для $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} при 200 ГПа.

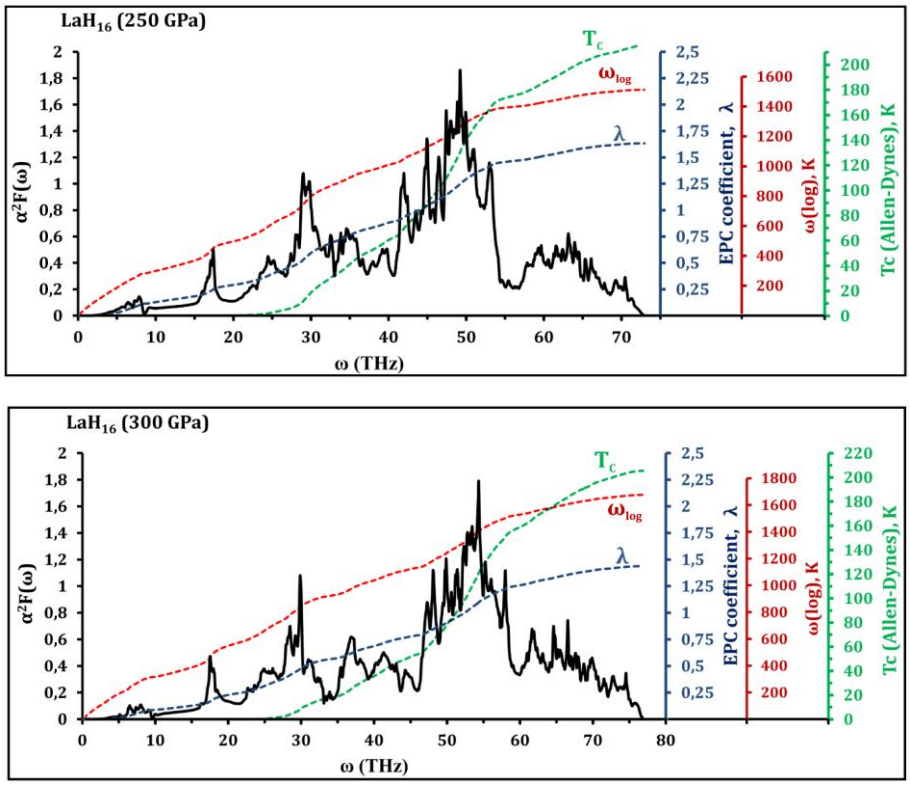


Рис. 14. Спектральные функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$ (черный цвет) и интегральные величины ω_{log} (красный), постоянной ЭФВ λ (синий), T_C (зелёный) для $P6/mmm$-LaH_{16} при 250 и 300 ГПа.

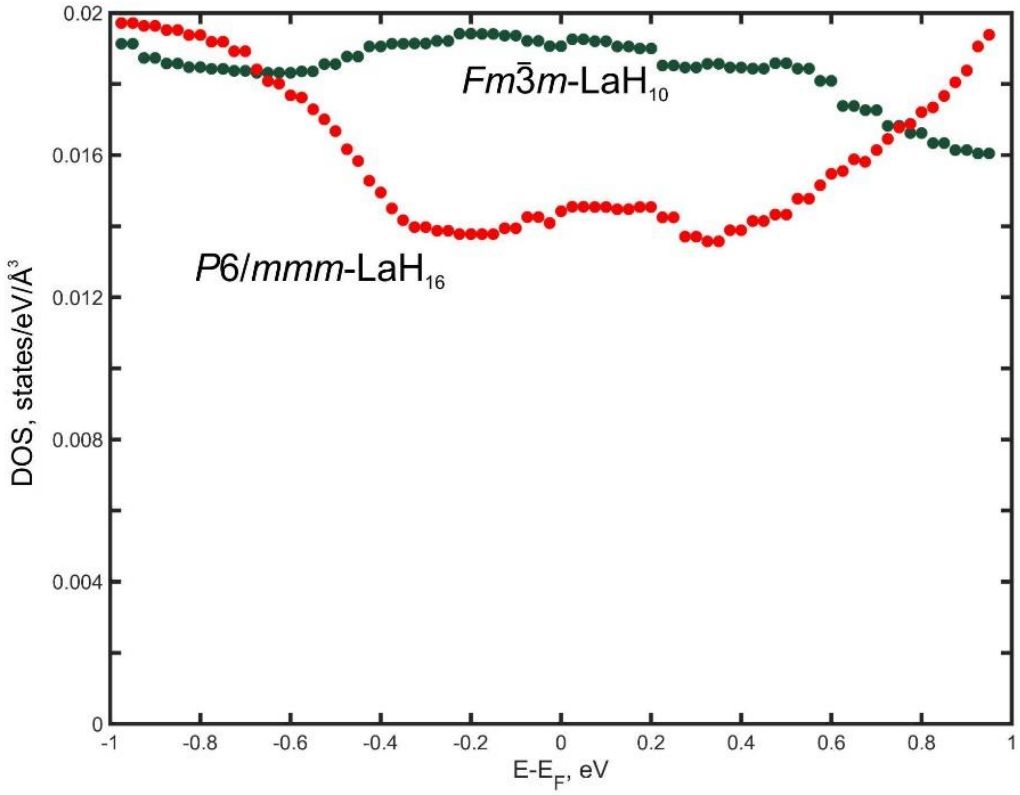


Рис. 15. Плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми для $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} (зелёный цвет) и $P6/mmm$-LaH_{16} (красный цвет) при 200 ГПа.

Соединения Th-H. Кристаллическая структура и сверхпроводящие свойства

Табл. 14. Кристаллическая структура предсказанных гидридов тория.

Фаза	Диапазон давлений, ГПа	Объём, Å^3	ρ, г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
$C2/m$-ThH_2	0-15	39.78	9.55	a = 4.91 Å, b = 5.95 Å, c = 3.68 Å, β = 132.14°	Th H	0.000 0.000	0.000 -0.249	0.500 0.000
$R\bar{3}m$-ThH_3	90-100	24.47	15.35	a = b = 2.96 Å, c = 9.67 Å, γ = 120°	Th H H	0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000	0.500 0.000 0.289
$Immm$-Th_3H_{10}	10-85	110.16	10.29	a = 12.98 Å, b = 4.11 Å, c = 4.27 Å	Th Th H H H H	-0.331 0.000 0.154 0.083 -0.232 0.000	0.000 0.000 0.000 0.500 0.500 -0.254	0.000 0.000 -0.242 0.000 0.000 0.500
$Pnma$-ThH_4	5-10	44.68	8.77	a = 6.65 Å, b = 4.23 Å, c = 6.35 Å	Th H H H	0.263 0.436 -0.302 0.391	0.250 -0.018 0.250 0.250	0.094 -0.156 -0.242 0.443
$P321$-ThH_4	15-85	38.34	10.83	a = b = 5.96 Å, c = 3.73 Å, γ = 120°	Th Th H H H	0.000 0.333 0.355 0.239 -0.086	0.000 0.667 0.000 0.000 -0.420	0.500 0.210 0.500 0.000 0.270
$I4/mmm$-ThH_4	85-300	27.11	14.46	a = b = 3.00 Å, c = 6.02 Å,	Th H H	0.000 0.000 0.000	0.000 0.500 0.000	0.000 0.250 0.364
$Cmc2_1$-ThH_6	25-90	41.64	9.49	a = 3.99 Å, b = 6.55 Å, c = 6.38 Å	Th H H H H H	0.000 0.000 0.000 0.000 0.260 0.000	-0.346 -0.086 0.002 -0.320 0.093 0.201	-0.347 0.393 0.115 0.029 0.347 -0.164
$P2_1/c$-ThH_7	85-115	33.94	11.69	a = 6.09 Å, b = 3.93 Å, c = 5.78 Å, β = 78.23°	Th H H H H H H	-0.204 0.088 0.000 0.303 0.433 -0.425 -0.130	0.000 0.224 -0.257 0.000 0.000 0.000 0.000	0.263 0.088 0.500 0.105 0.147 -0.387 -0.373
$I\bar{4}3d$-Th_4H_{15}	0-10	188.75	8.29	a = b = c = 9.04 Å	Th H H	0.292 -0.126 0.875	0.292 0.222 0.000	0.292 0.094 0.250

Фаза	Диапазон давлений, ГПа	Объём, Å^3	ρ, г/см^3	Параметры решётки	Относительные координаты			
$Fm\bar{3}m$-ThH_{10}	100-300	38.48	10.45	a = b = c = 5.22 Å	Th	0.000	0.000	0.000
					H	0.250	0.250	0.250
					H	-0.377	-0.377	-0.377

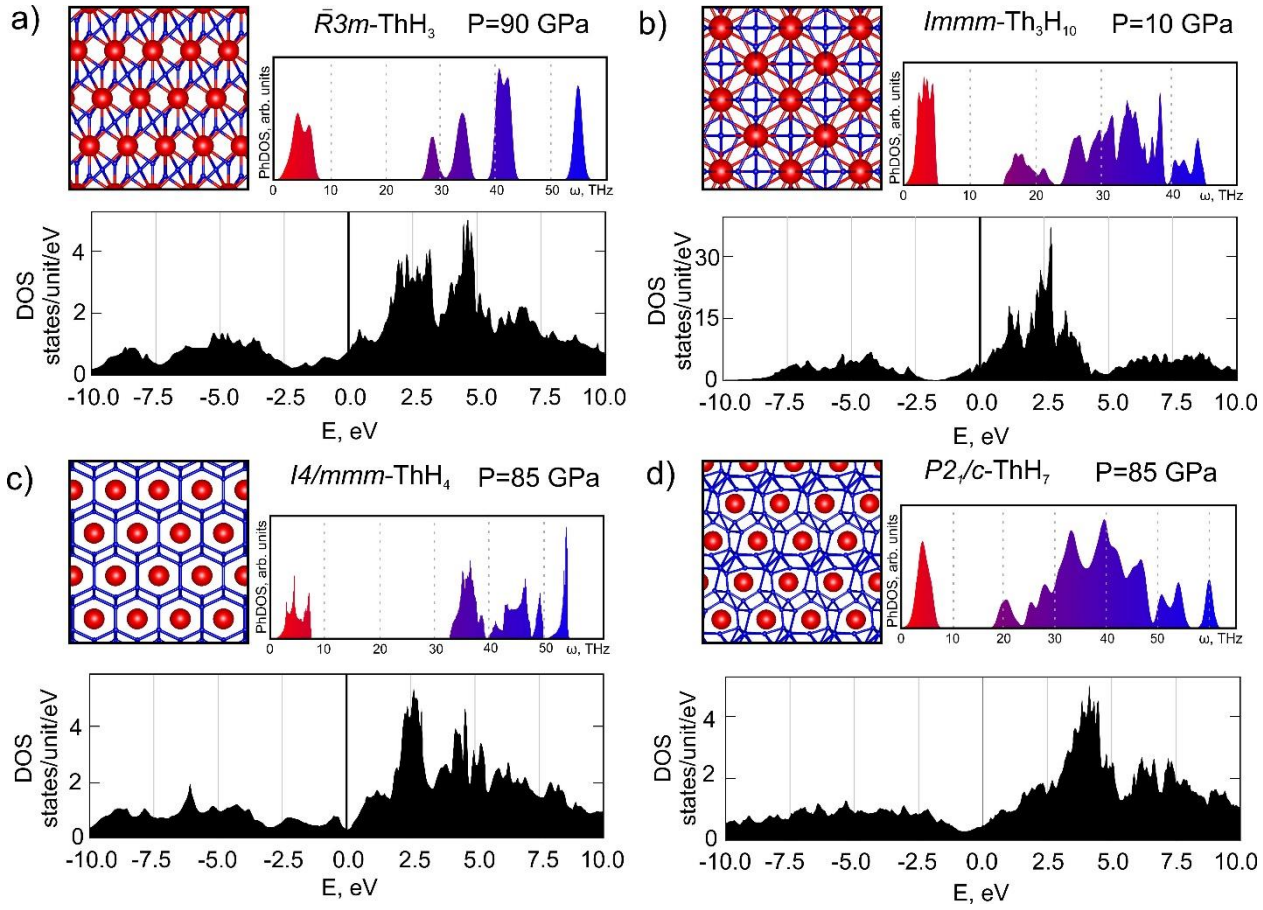


Рис. 16. Кристаллическая структура, плотность фононных и электронных состояний для а) $R\bar{3}m$-ThH_3, б) $Immm$-Th_3H_{10}, в) $I4/mmm$-ThH_4 и г) $P2_1/c$-ThH_7.

Соединения Th-H. Дополнительные экспериментальные данные

Табл. 15. Кристаллическая структура синтезированных новых гидридов тория.

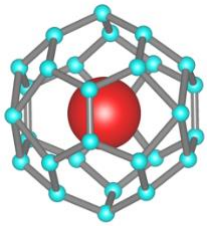
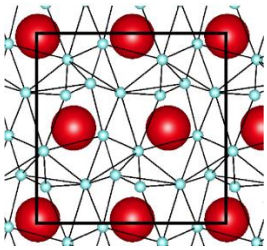
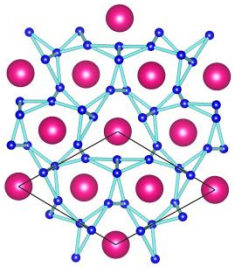
Фаза	Предсказанная область стабильности, ГПа	Параметры решётки при 100 ГПа	Относительные координаты			
*P*6$_3$/*mmc*-ThH$_9$ 	100-200	a = 3.799 Å c = 5.678 Å	Th1	0.333	0.667	0.750
			H1	0.156	0.312	0.061
			H2	0.333	0.667	0.348
			H3	0.000	0.000	0.25
*Cmc*2$_1$-ThH$_6$ 	25-90	a = 3.65 Å b = 6.038 Å c = 5.834 Å	Th1	0.000	-0.345	-0.345
			H1	0.000	-0.066	0.397
			H2	0.000	0.001	0.114
			H3	0.000	-0.313	0.028
			H4	0.252	0.092	0.347
			H5	0.356	0.197	-0.166
P321-ThH$_4$ 	15-85	a = 5.44 Å c = 3.24 Å	Th1	0.000	0.000	0.500
			Th2	0.333	0.667	0.185
			H1	0.369	0.000	.500
			H2	0.251	0.000	0.000
			H3	-0.402	-0.082	-0.283

Табл.16. Экспериментально измеренные параметры уравнения состояния Бёрча-Мурнагана (Birch-Murnaghan) 3го порядка новых синтезированных гидридов тория.

Фаза	*bct*-Th	*I4/mmm*-ThH$_4$	*Cmc2$_1$*-ThH$_6$	*P6$_3$/mmc*-ThH$_9$	$Fm\bar{3}m$-ThH$_{10}$
P_0, ГПа	80	100	80	100	100
V_0, Å^3	37.73	26.41	32.36	70.84	36.45
K_0, ГПа	320.15	414.26	332.44	445.11	531.41
K_0'	3.27	2.68	2.75	3.31	5.46

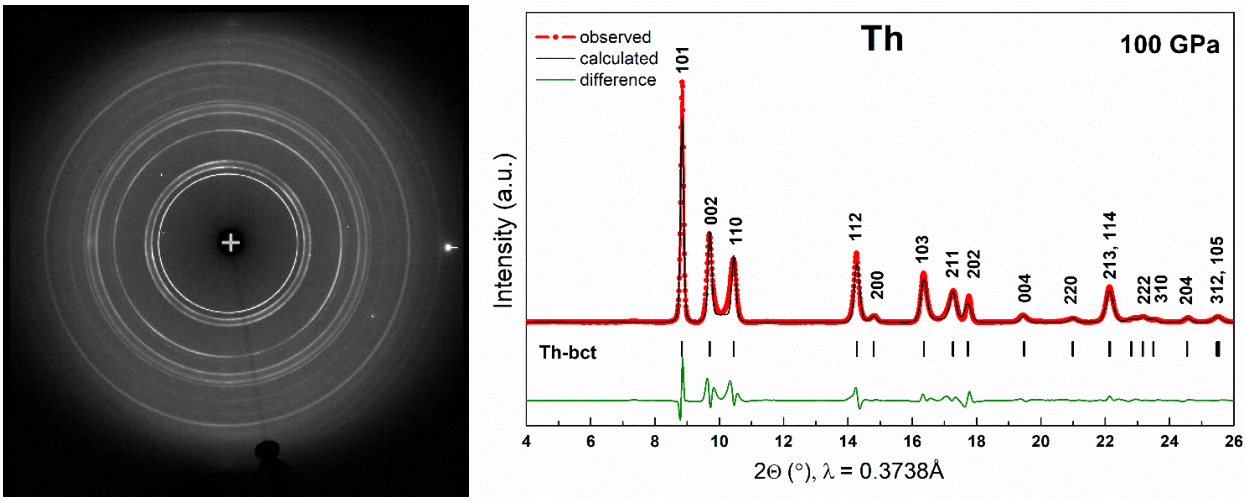


Рис. 17. Изображение и дифрактограмма исходного образца M2 с металлическим торием при давлении около 100 ГПа. Наблюдаются рефлексы только от тория.

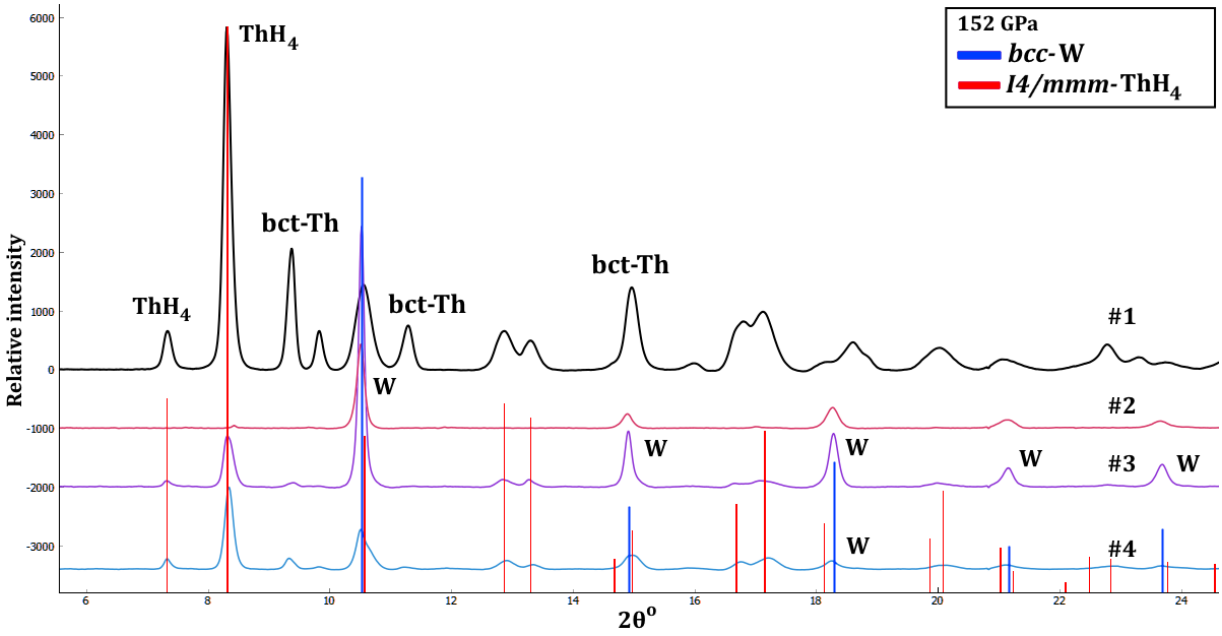


Рис. 18. Дифрактограммы, измеренные в нескольких точках образца M2 при давлении 152 ГПа. Видны рефлексы только от *bcc*-W (гаскета), *bct*-Th и *I*4/*mmm*-ThH_4.

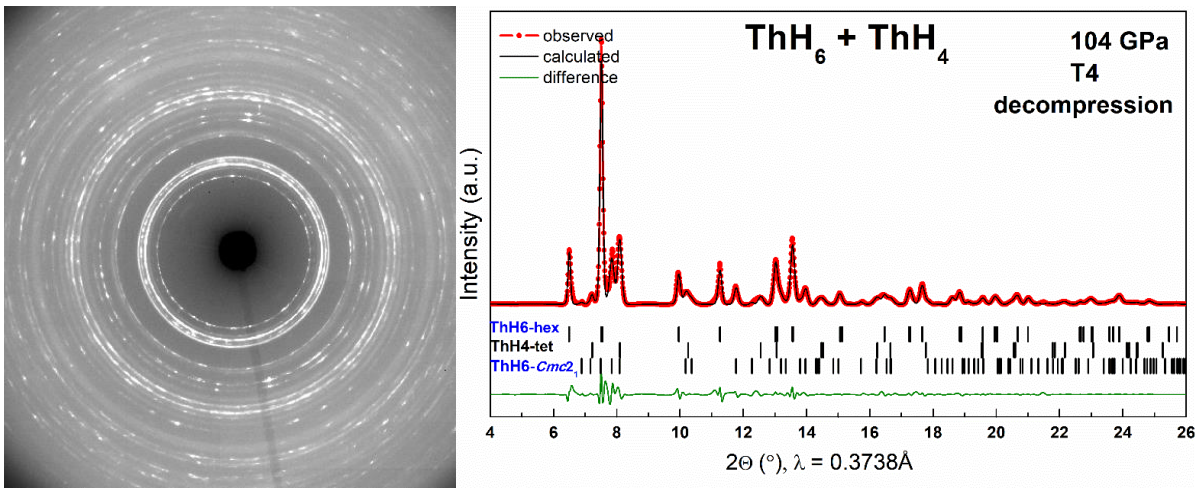


Рис. 19. Дифрактограмма образца M2 с металлическим торием после четвёртого нагрева. Видно образование новой фазы *Cmc*2$_1$-ThH$_6$.

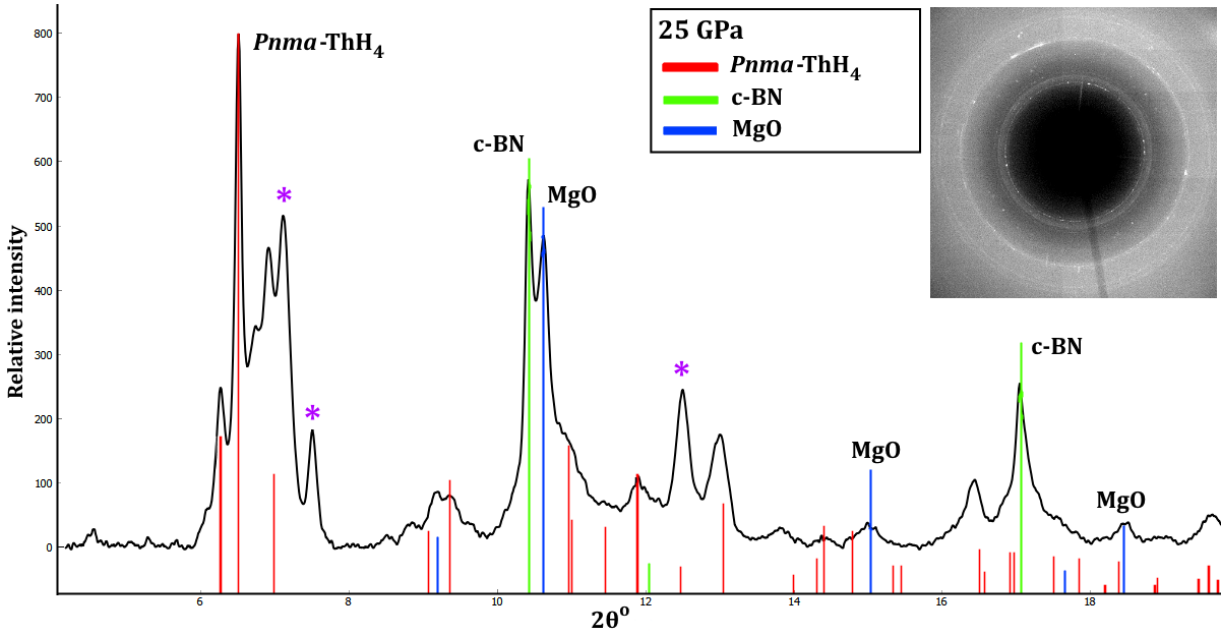


Рис. 20. Интегрированная дифрактограмма электродов в ячейке M1 после снятия давления до 25-30 ГПа. В различных точках образца могут наблюдаться различные соединения: MgO (диэлектрическая гаскета), c-BN (продукт разложения NH_3BH_3) и *Pnma*-ThH$_4$ – ранее предсказанная полиморфная модификация низкого давления [27]. Не идентифицированные рефлексы обозначены звёздочкой (*). Параметры решётки: $F4\bar{3}m$ -BN: a = 3.562 Å, V = 45.21 Å^3; c-MgO [516]: a = 4.038 Å, V = 65.85 Å^3; *Pnma*-ThH$_4$: a = 4.75 Å,

b = 6.13 Å, c = 6.83 Å, V = 199.03 Å^3 (предсказанные параметры a = 4.61 Å, b = 6.11 Å, c = 6.73 Å, V = 189.56 Å^3).

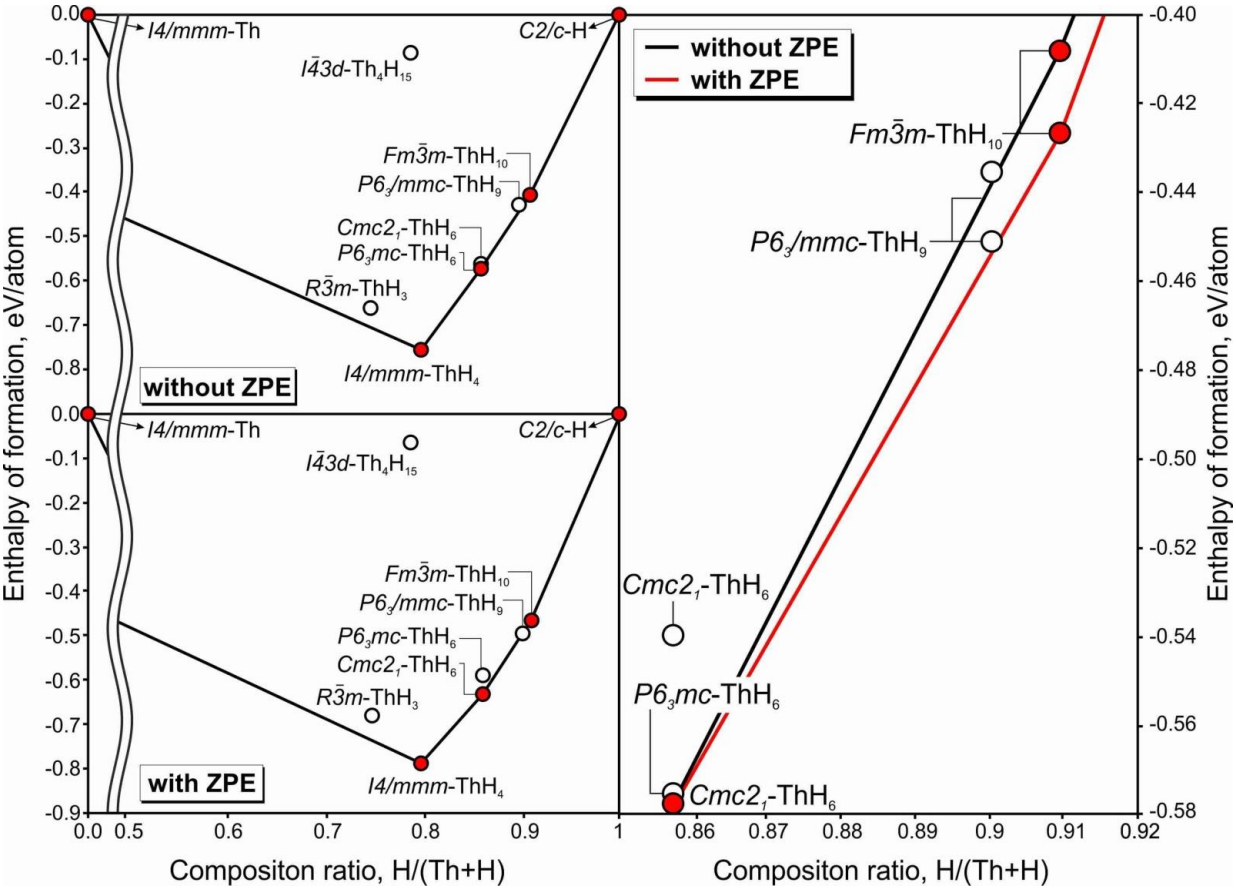


Рис. 21. Фазовая диаграмма в координатах энтальпия образования-состав для системы Th-H при 100 ГПа с учётом (красная линия) и без учёта (чёрная линия) энергии нулевых колебаний. Диаграмма показывает, что при данном давлении ThH_9 не находится на линии декомпозиции (метастабилен) даже при учёте энергии нулевых колебаний вследствие появления стабильного ThH_6.

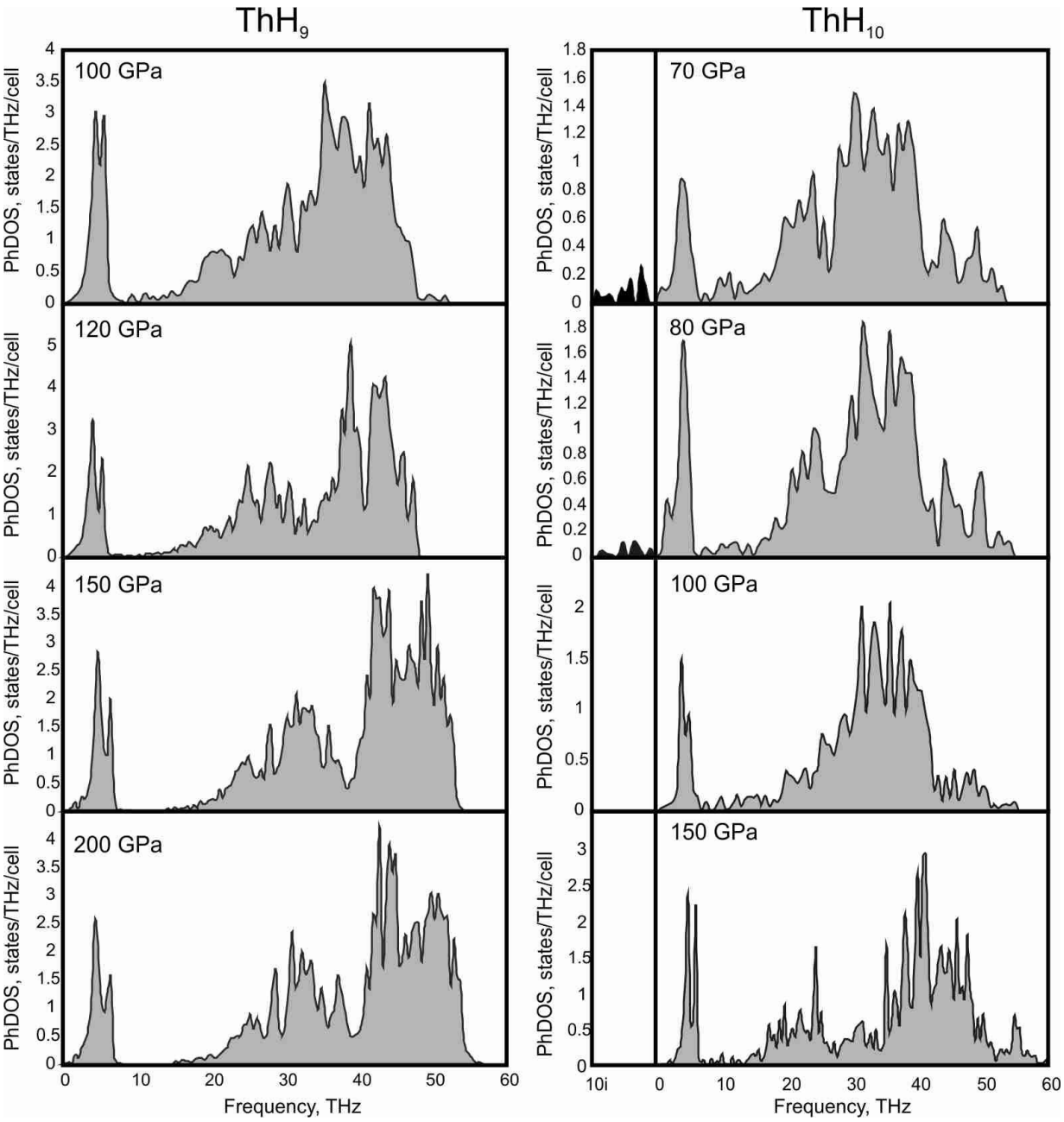


Рис. 22. Рассчитанные плотности фононных состояния для $P6_3/mmc$-ThH_9 и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}, показывающие динамическую стабильность ThH_9 в диапазоне давлений от 100 до 200 ГПа и нестабильность ThH_{10} при давлениях ниже 80 ГПа.

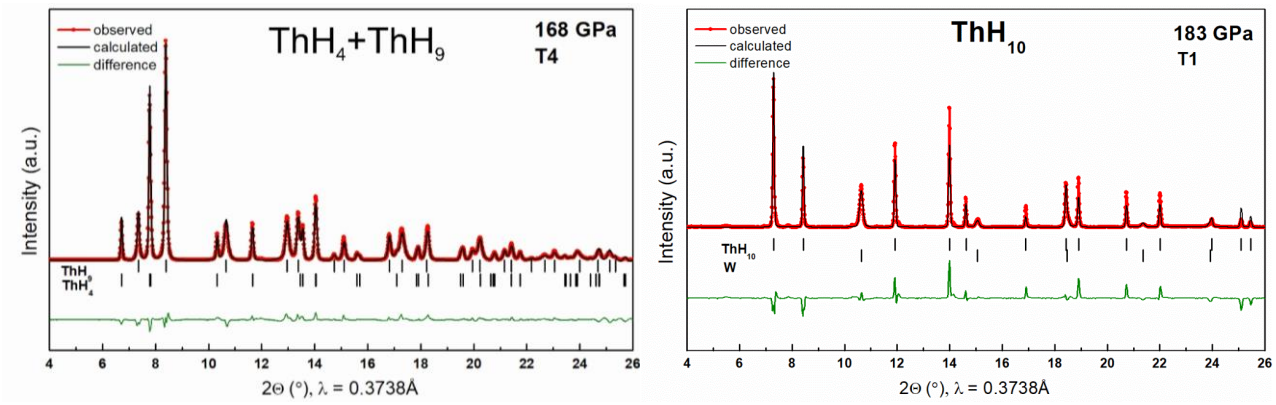


Рис. 23. Уточнение кристаллической структуры $P6_3/mmc$-ThH_9, $I4/mmm$-ThH_4 при давлении 168 ГПа и $Fm\bar{3}m$-ThH_{10} при давлении 183 ГПа методом Ритвельда (Rietveld refinement) с помощью программы FullProf [517]. R-факторы (не скорректированные на фон) для смеси ThH_4+ThH_9: R_p = 6.05%, R_{wp} = 8.04%, R_{exp} = 4.85%, Chi_2 = 2.75%. Стандартные R-факторы по методу Ритвельда для смеси ThH_4+ThH_9: R_p = 0.9%, R_{wp} = 12.8%, R_{exp} = 7.68%, Chi_2 = 2.75%. R-факторы (не скорректированные на фон) для ThH_{10}: R_p = 8.64%, R_{wp} = 13.9%, R_{exp} = 5.59%, Chi_2 = 6.22%. Стандартные R-факторы по методу Ритвельда для ThH_{10}: R_p = 29.6%, R_{wp} = 30.6%, R_{exp} = 12.28%, Chi_2 = 6.22%.

Распределение сверхпроводящих свойств по ПСХЭ. Дополнительные данные

Табл. 17. Данные о кристаллической структуре предсказанных соединений гидридов металлов под давлением

Соединение	Давление, ГПа	Объём, Å^3	Паремтры решётки	Относительные координаты			
Cm-KH_9	50	41.73	a = 6.50Å b = 3.98 Å β = 123.43° c = 3.86Å	K1	-0.206	0.000	0.459
				H1	0.470	0.295	0.067
				H2	-0.134	0.296	0.060
				H3	0.174	0.000	-0.317
				H4	0.463	0.000	-0.460
				H5	0.175	0.000	0.086
				H6	0.167	0.000	0.480
				H7	-0.428	0.000	-0.238
Imm2-KH_{11}	50	47.01	a = 4.72Å b = 5.30 Å c = 3.76Å	K1	0.000	0.500	0.048
				H1	-0.348	0.219	0.068
				H2	0.273	0.355	0.490
				H3	0.000	0.000	0.233
				H4	0.000	0.000	0.435
				H5	0.000	0.000	-0.191
Immm-KH_{10}	150	30.17	a = 3.99Å b = 5.19Å c = 2.90Å	K1	0.500	0.000	0.500
				H1	0.000	0.089	0.500
				H2	0.321	0.219	0.000
				H3	0.167	-0.123	0.000
Immm-KH_{12}	150	33.97	a = 4.99 Å b = 4.34 Å c = 3.13 Å	K1	0.500	0.000	0.500
				H1	0.361	0.279	0.000
				H2	-0.081	0.000	0.239
				H3	-0.263	0.144	0.000
P-1-CaH_{14}	100	42.25	a = 3.12 Å α = 78.20° b = 3.37 Å β =73.61° c = 4.30 Å γ = 79.45°	Ca1	0.500	0.000	0.5
				H1	0.050	0.639	0.566
				H2	-0.031	0.187	0.815
				H3	0.431	0.534	0.865
				H4	0.590	-0.073	-0.047
				H5	0.559	0.439	0.701
				H6	0.044	0.243	0.261
				H8	-0.038	0.294	-0.040
C2/m-CaH_{12}	150	33.18	a = 5.92 Å b = 3.02 Å β = 111.87° c = 3.99 Å	Ca1	0.000	0.500	0.000
				H1	0.762	0.000	0.848
				H2	0.565	0.000	0.563
				H3	0.892	0.000	0.190
				H4	0.023	0.000	0.333
				H5	0.259	0.273	0.408
C2-CaH_{18}	150	44.18	a = 8.47	Ca1	0.000	0.877	0.000
				H1	0.549	0.234	0.528

Соединение	Давление, ГПа	Объём, Å^3	Паремтры решётки	Относительные координаты			
			b = 2.98 Å β = 114.54° c = 3.84 Å	H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8 H9	0.147 -0.093 0.684 0.271 -0.066 0.120 0.735 0.713	0.383 0.378 0.384 0.184 0.318 0.190 0.384 0.159	0.179 0.682 0.489 0.160 0.256 0.654 0.352 0.028
C2-CaH_{18}	200	39.91	a = 8.11 Å b = 2.89 Å β= 113.34° c = 3.69 Å	Ca1 H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8 H9	0.000 -0.095 0.728 0.737 0.317 0.067 0.553 0.277 0.117 0.848	0.819 0.320 0.107 0.320 0.318 0.278 0.16 0.085 0.115 0.323	0.500 0.173 0.339 0.851 0.006 0.246 0.033 0.450 0.156 0.318
$P\bar{1}$-ZrH_{16}	150	42.66	a = 3.04 Å α = 115.5° b = 4.06 Å β= 110.9° c = 4.11 Å γ = 75.7°	Zr1 H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8	0.000 0.276 0.046 0.148 -0.371 -0.424 -0.490 0.307 0.171	0.500 0.030 0.243 0.287 0.378 0.151 -0.338 -0.143 0.012	0.000 -0.196 -0.485 0.377 0.199 -0.267 -0.341 0.430 -0.042
C2/m-HfH_{14}	300	0.46	a = 4.64 Å b = 3.04 Å β= 99.92° c = 4.37 Å	Hf1 H1 H2 H3 H4 H5	0.000 0.494 0.176 0.308 -0.161 -0.154	0.500 0.250 0.213 0.000 0.000 0.000	0.500 -0.136 0.240 0.051 0.066 0.385
C2/m-TiH_{14}	200	32.01	a = 4.03 Å b = 6.34 Å β= 141.34° c = 4.00 Å	Ti1 H1 H2 H3 H4	0.000 0.350 -0.073 -0.389 -0.354	0.000 0.241 0.129 0.131 0.000	0.500 0.424 0.074 -0.082 -0.424
C2/c-PrH_7	50	68.59	a = 3.69 Å b = 6.44 Å β= 91.58° c = 5.76 Å	Pr1 H1 H2 H3 H4	0.000 0.000 -0.283 -0.334 0.467	0.164 0.497 0.092 0.391 0.154	0.250 0.250 -0.451 0.094 0.053
P6$_3$mc-PrH_8	150	54.10	a = 3.50 Å b = 3.50 Å c = 5.17 Å γ = 120°	Pr1 H1 H2 H3 H4	0.333 0.176 0.333 0.000 -0.155	0.667 -0.176 0.667 0.000 0.155	-0.061 0.266 -0.463 0.436 0.121

Соединение	Давление, ГПа	Объём, Å^3	Паремтры решётки	Относительные координаты			
F-43m-PrH_9	150	28.74	a = 4.86 Å b = 4.86 Å c = 4.86 Å	Pr1 H1 H2 H3	0.750 0.132 0.387 0.000	0.750 0.13 0.387 0.000	0.750 0.132 0.387 0.000
Fm-3m-NdH_8	150	53.85	a = 4.75 Å b = 4.75 Å c = 4.75 Å	Nd1 H1	0.500 0.132	0.500 0.132	0.500 0.132
Cc-HoH_7	150	52.05	a = 3.27 Å b = 5.75 Å β= 89.35° c = 5.52 Å	Ho1 H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7	-0.380 0.101 -0.385 -0.121 0.173 0.319 0.077 -0.049	0.166 0.001 0.330 0.415 0.115 0.405 0.343 0.085	-0.129 0.356 -0.431 0.065 -0.352 0.055 -0.242 0.152
I4/mmm-HoH_4	150	40.71	a = 2.77 Å b = 2.77 Å c = 5.30 Å	Ho1 H1 H2	0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.500	0.500 -0.133 0.250
R-3m-ErH_6	150	43.44	a = 5.11 Å b = 5.11 Å c = 2.90 Å γ = 120°	Er1 H1	0.000 -0.278	0.000 0.000	0.000 0.500
P-62m-ErH_{15}	150	38.40	a = 3.99 Å b = 3.99 Å c = 2.78 Å γ = 120°	Er1 H1 H2 H3	0.000 -0.117 -0.415 -0.340	0.000 0.441 -0.258 0.000	0.000 0.000 0.500 0.500
P4/nmm-TmH_5	150	37.78	a = 3.49 Å b = 3.49 Å c = 3.37 Å	Tm1 H1 H2	0.250 0.250 0.750	0.250 -0.483 0.250	-0.281 0.192 0.500
Fm-3m-TmH_8	150	25.46	a = 4.66 Å b = 4.66 Å c = 4.66 Å	Tm1 H1	0.000 0.369	0.000 0.369	0.000 0.369
C222-LuH_{12}	150	35.45	a = 4.868 Å b = 2.823 Å c = 5.158 Å	Lu1 H1 H2 H3	0.000 0.433 -0.164 0.337	0.000 0.433 0.498 0.022	0.000 0.357 0.189 -0.427
Cm-LuH_{13}	150	37.03	a = 3.161 Å b = 5.511 Å β= 105.29° c = 4.407 Å	Lu1 H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8	0.445 -0.226 -0.38 -0.439 0.152 -0.344 -0.289 0.429 -0.249	0.000 0.000 0.274 0.000 0.000 0.371 0.270 0.333 0.145	0.375 0.068 0.061 -0.068 -0.306 -0.052 -0.34 0.343 -0.256
P6$_3$/mmc-PaH_7	50	70.83	a = 3.798 Å	Pr1 H1	0.333 0.176	0.666 0.353	0.750 0.074

Соединение	Давление, ГПа	Объём, Å^3	Паремтры решётки	Относительные координаты			
			b = 3.798 Å c = 5.665 Å γ = 120°	H2	0.000	0.000	0.250
$Fm\bar{3}m$-PaH_8	150	54.99	a = 3.503 Å b = 3.503 Å c = 5.175 Å γ = 120°	Pr1 H1 H2 H3 H4	0.333 0.176 0.333 0.000 -0.155	0.666 -0.177 0.666 0.000 0.155	-0.061 0.266 -0.463 0.436 0.121
$F\bar{4}3m$-PaH_9	150	30.48	a = 4.959 Å b = 4.959 Å c = 4.959 Å	Pr1 H1 H2 H3	0.750 0.387 0.130 0.000	0.750 0.387 0.130 0.000	0.750 0.387 0.131 0.000
P6$_3$/mmc-NpH_7	50	64.49	a = 3.719 Å b = 3.719 Å c = 5.384 Å γ = 120°	Np1 H1 H2	0.333 0.182 0.000	0.666 0.364 0.000	0.750 0.080 0.250
$Fm\bar{3}m$-NpH_8	150	27.08	a = 4.767 Å b = 4.767 Å c = 4.767 Å	Np1 H1	0.000 0.364	0.000 0.364	0.000 0.364
C2/m-AmH_5	50	52.91	a = 6.23 Å b = 3.503 Å β= 122.93° c = 5.78 Å	Am1 H1 H2 H3	-0.314 0.454 0.352 0.063	0.000 0.271 0.000 0.000	-0.288 0.078 -0.302 0.423
$Fm\bar{3}m$-AmH_8	150	26.01	a = 4.704 Å b = 4.704 Å c = 4.704 Å	Am1 H1	0.000 -0.361	0.000 -0.364	0.000 -0.361
C2/m-CmH_5	50	52.38	a = 9.71 Å b = 3.46 Å β= 32.68° c = 5.75 Å	Cm1 H1 H2 H3 H4	0.309 -0.047 -0.354 -0.063 0.277	0.000 0.229 0.000 0.000 0.000	-0.331 0.171 0.014 -0.298 0.359
P6$_3$/mmc-CmH_8	150	51.53	a = 3.32 Å b = 3.32 Å c = 5.37 Å γ = 120°	Cm1 H1 H2 H3	0.333 -0.170 0.333 0.000	0.667 -0.341 0.667 0.000	0.750 -0.063 0.250 0.250
C2-CmH_{20}	150	47.17	a = 5.78 Å b = 3.37 Å β= 90.19° c = 4.82 Å	Cm1 H1 H2 H3 H4 H5 H6 H7 H8 H9 H10	0.000 -0.248 -0.169 -0.167 0.337 0.354 0.011 0.130 -0.014 -0.462 -0.252	-0.003 0.262 0.494 0.392 0.483 0.114 0.234 0.030 0.495 0.249 0.235	0.500 -0.303 0.435 0.012 0.183 0.022 -0.164 0.158 -0.309 0.174 0.319
P4/nmm-FrH_7	50	89.64	a = 4.77 Å b = 4.77 Å	Fr1 H1	0.750 0.250	0.250 0.250	0.500 0.4112

Соединение	Давление, ГПа	Объём, Å^3	Паремтры решётки	Относительные координаты			
			c = 3.94 Å	H2	-0.445	-0.445	0.0292
				H3	0.250	0.250	0.2119
				H4	0.250	0.250	-0.2408
C2-RaH_{12}	50	58.81	a = 7.51 Å b = 3.61 Å β= 139.69° c = 6.73 Å	Ra1	0.000	0.377	0.000
				H1	-0.119	0.391	0.337
				H2	0.196	0.380	-0.168
				H3	0.497	0.366	0.439
				H4	-0.401	0.381	-0.152
				H5	0.159	0.169	0.457
				H6	-0.304	0.249	0.427
Cmcm-RaH_6	50	82.62	a = 3.35Å b = 8.01 Å c = 6.14 Å	Ra1	0.000	-0.081	0.250
				H1	0.000	0.220	0.092
				H2	0.000	0.373	-0.316
				H3	0.000	0.500	0.000
				H4	0.000	0.213	0.250
Cmmm-RaH_{10}	150	36.51	a = 3.08 Å b = 7.96 Å c = 2.97 Å	Ra1	0.500	0.000	0.500
				H1	0.000	-0.089	0.000
				H2	0.000	-0.208	0.374
				H3	-0.214	0.307	0.000
C2/m-RaH_{12}	150	40.82	a = 6.07 Å b = 4.12 Å β= 116.24° c = 3.63 Å	Ra1	0.000	0.500	0.500
				H1	0.376	0.304	-0.062
				H2	0.003	0.000	-0.244
				H3	-0.213	0.352	-0.169
				H4	0.128	0.000	0.474

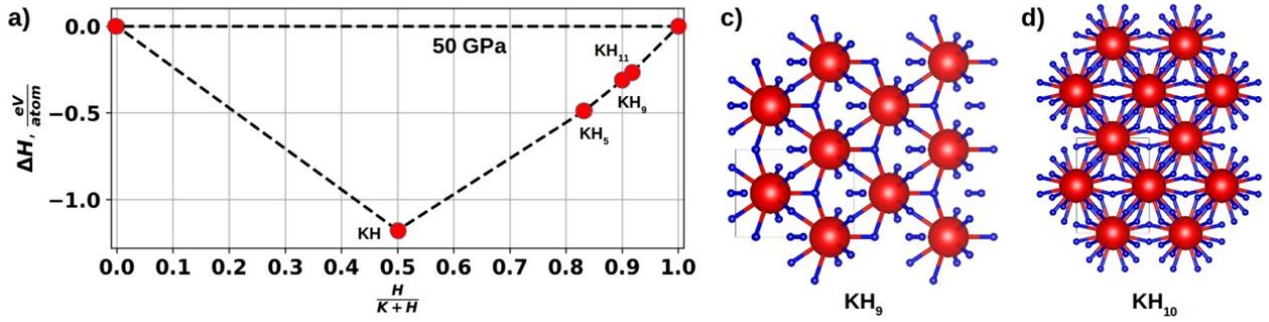


Рис. 24. Рассчитанная фазовая диаграмма в кооридинатах состав-энтальпия образования для системы K-H при давлении 50 ГПа.

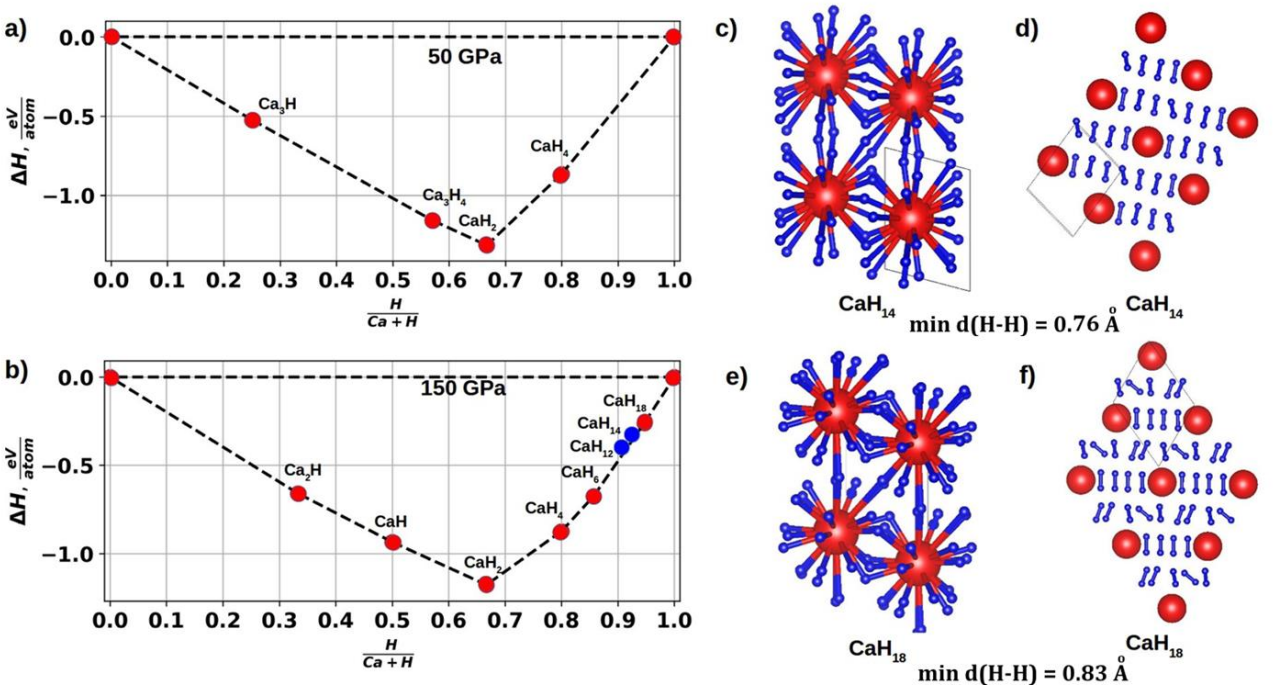


Рис. 25. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для гидридов кальция при давлениях 50 и 150 ГПа.

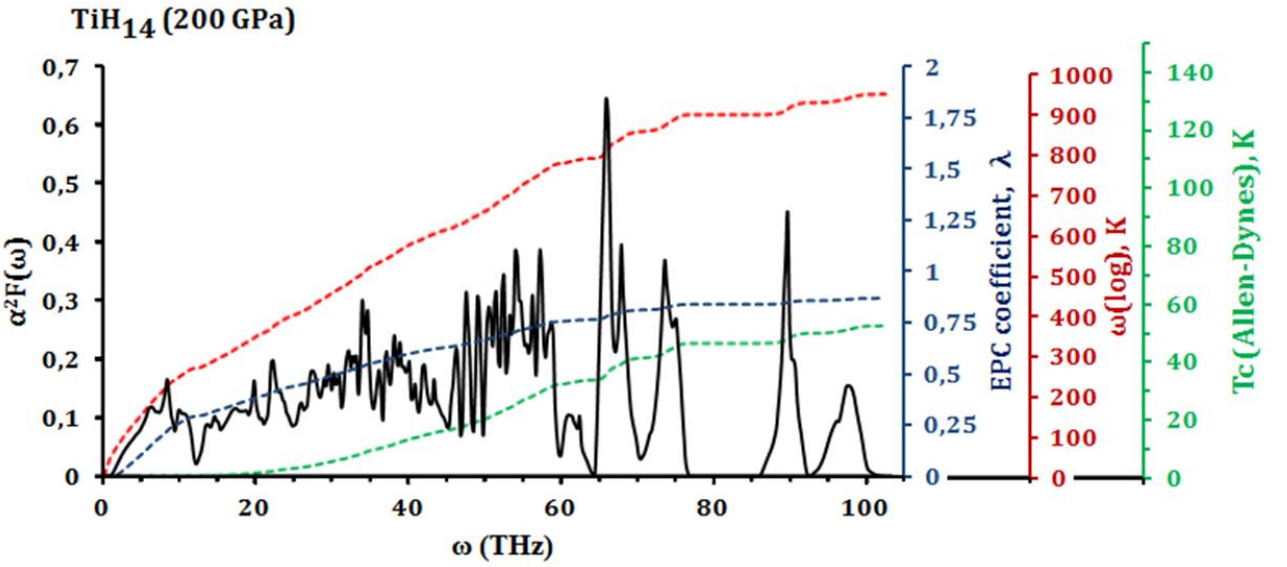


Рис. 26. Спектральная функция Элиашберга, рассчитанная для TiH_{14} при давлении 200 ГПа.

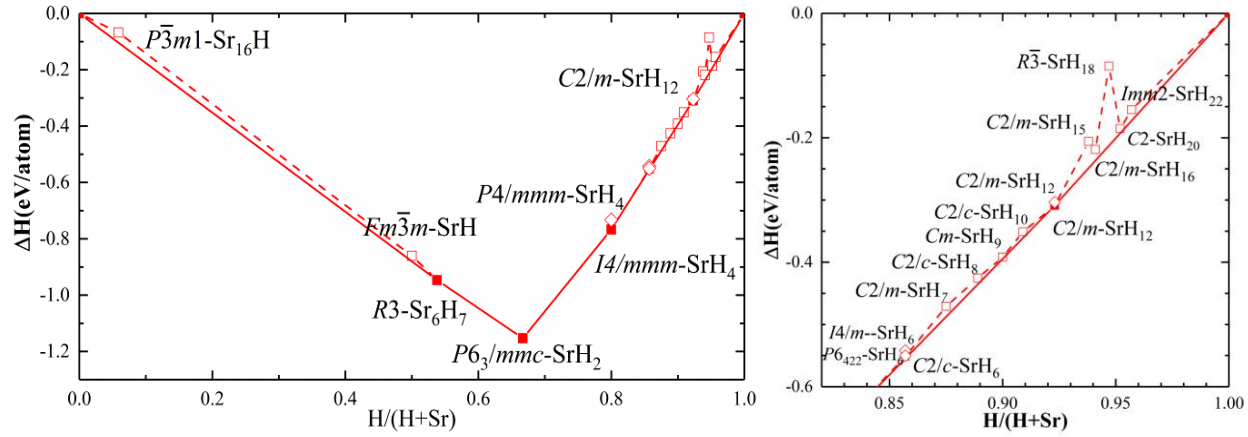


Рис. 27. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для гидридов стронция при давлении 50 ГПа.

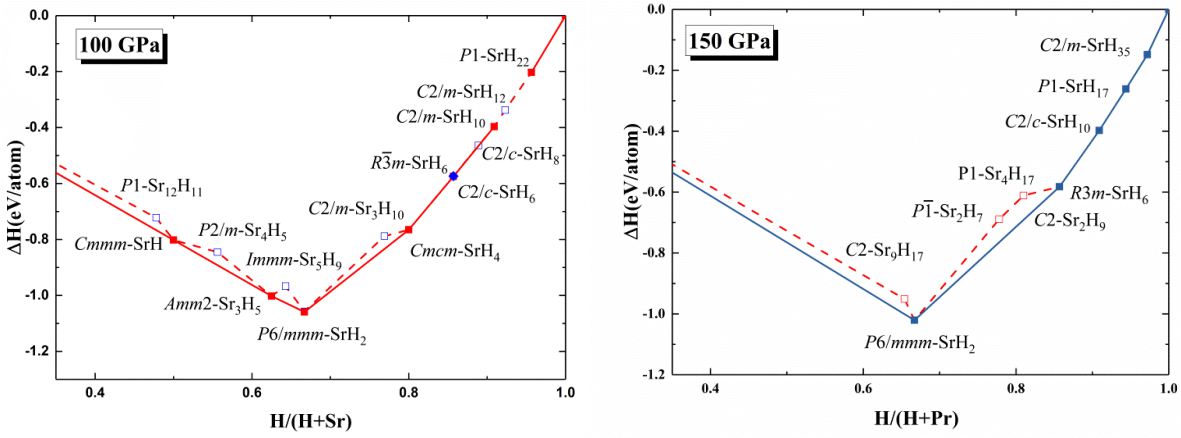


Рис. 28. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для гидридов стронция при давлениях 100 и 150 ГПа

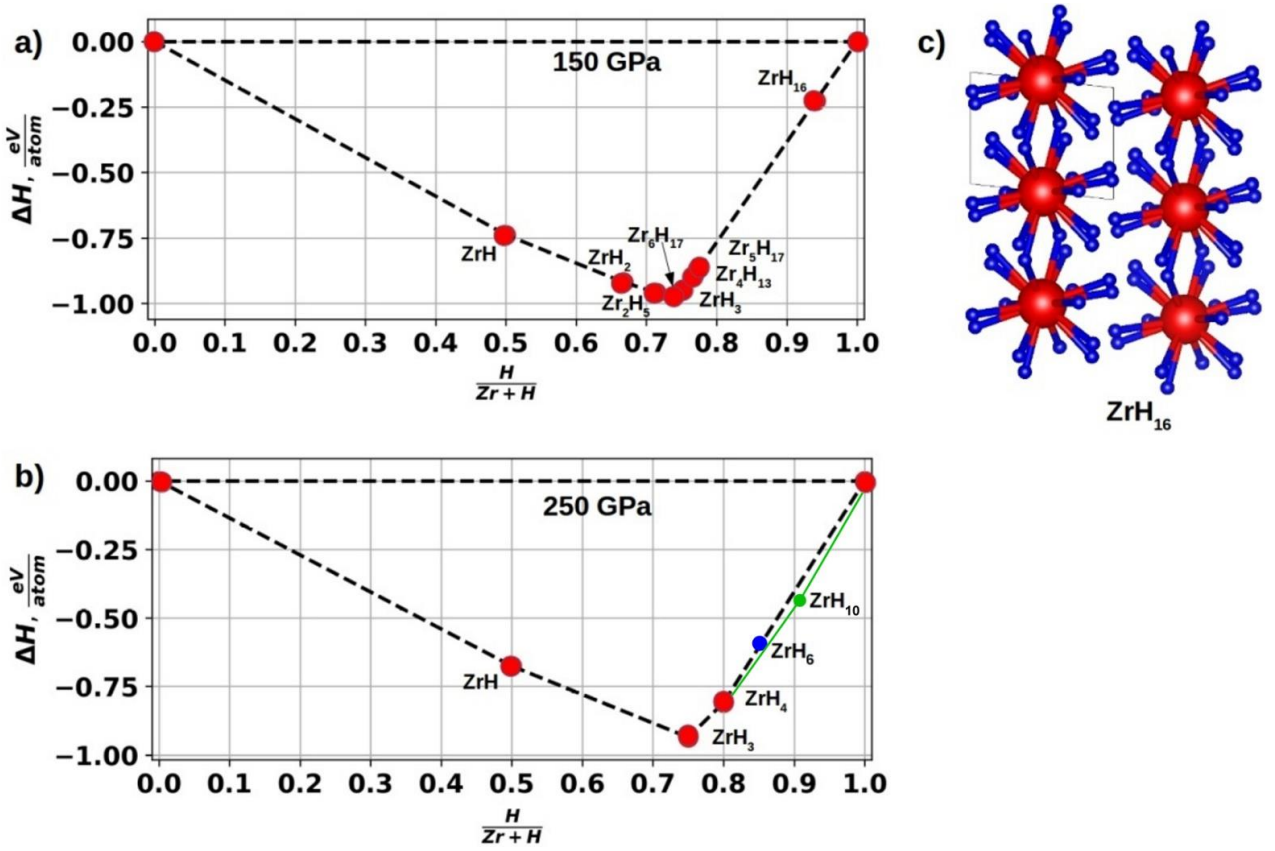


Рис. 29. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования супергидридов циркония при давлении 150 и 250 ГПа. Синим цветом обозначено соединение ZrH_6 из работы [499], зелёным цветом – соединение *hcp*-ZrH_{10} из работы [500]. Зелёная линия показывает изменение в линии декомпозиции после включения в диаграмму ZrH_{10}.

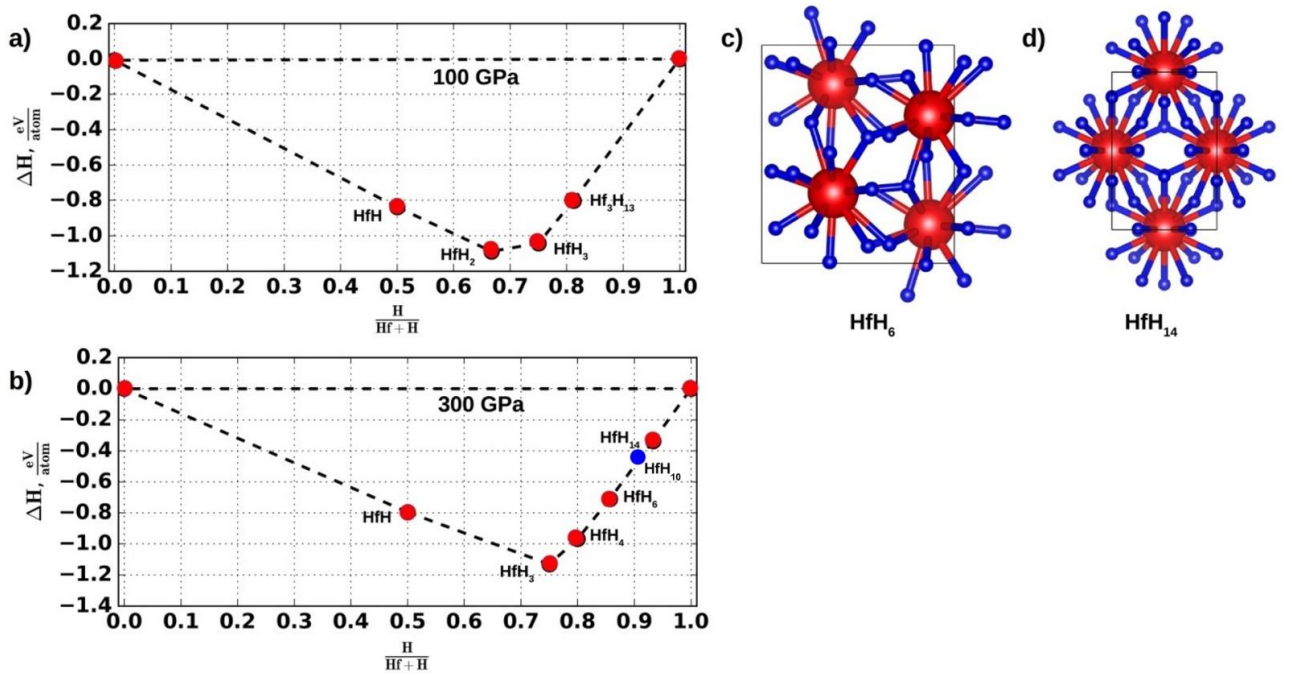


Рис. 30. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования супергидридов циркония при давлении 100 и 300 ГПа. Синей точкой отмечена структура *hcp*-HfH_{10} из работы [500].

Библиография

1. Kiessling, R., The Crystal Structures of Molybdenum and Tungsten Borides // Acta Chem Scand 1947. V. 1. P. 839–916.
2. Okada, S., Kudou, K., Lundström, T., Preparations and Some Properties of W_2B, δ-WB and WB_2 Crystals from High-Temperature Metal Solutions // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P. 226.
3. Itoh, H., Matsudaira, T., Naka, S., Hamamoto, H., Obayashi, M., Formation Process of Tungsten Borides by Solid State Reaction between Tungsten and Amorphous Boron // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 2811–2815.
4. Steinitz, R., Binder, I., Moskowitz, D., System Molybdenum-Boron and Some Properties of the Molybdenum // Trans Am Inst Min Met. Pet Eng 1952. V. 194. P. 983–387.
5. Spear, K. E., Liao, P. K., The B−Mo (Boron-Molybdenum) System // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. V. 9. P. 457–466.
6. Liang, Y., Yuan, X., Fu, Z., Li, Y., Zhong, Z., An Unusual Variation of Stability and Hardness in Molybdenum Borides // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 181908.
7. Zhang, M., Wang, H., Wang, H., Cui, T., Ma, Y., Structural Modifications and Mechanical Properties of Molybdenum Borides from First Principles // J. Phys. Chem. C 2010. V. 114. P. 6722–6725.
8. Huang, B., Duan, Y.-H., Hu, W.-C., Sun, Y., Chen, S., Structural, Anisotropic Elastic and Thermal Properties of MB (M=Ti, Zr and Hf) Monoborides // Ceram. Int. 2015. V. 5 Part B. P. 6831–6843.
9. Xu, X., Fu, K., Li, L., Lu, Z., Zhang, X., Fan, Y., Lin, J., Liu, G., Luo, H., Tang, C., Dependence of the Elastic Properties of the Early-Transition-Metal Monoborides on Their Electronic Structures: A Density Functional Theory Study // Phys. B Condens. Matter 2013. V. 419. P. 105–111.
10. Miao, N., Sa, B., Zhou, J., Sun, Z., Theoretical Investigation on the Transition-Metal Borides with Ta_3B_4-Type Structure: A Class of Hard and Refractory Materials // Comput. Mater. Sci. 2011. V. 50. P. 1559–1566.
11. Pan, Y., Huang, H., Wang, X., Lin, Y., Phase Stability and Mechanical Properties of Hafnium Borides: A First-Principles Study // Comput. Mater. Sci. 2015. V. C. P. 1–6.
12. Huang, L.-H., Zhao, Y.-R., Zhang, G.-T., Zhang, M.-G., Li, P.-Y., Hu, Y.-F., Prediction of HfB_3 from First-Principles Calculations: Crystal Structures, Stabilities, Electronic Properties and Hardnesses // Mol. Phys. 2019. V. 117. P. 547–556.
13. Zhang, G., Gao, R., Zhao, Y., Bai, T., Hu, Y., First-Principles Investigation on Crystal Structure and Physical Properties of HfB_4 // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 802–810.
14. Kvashnin, A. G., Semenok, D. V., Kruglov, I. A., Oganov, A. R., High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // ACS Appl. Mater. Interfaces 2018. V. 10. P. 43809–43816.
15. Speziale, S., Zha, C., Duffy, T., Hemley, R., Mao, H., Quasi-Hydrostatic Compression of Magnesium Oxide to 52 GPa: Implications for the Pressure-Volume-Temperature Equation of State // J. Geophys. Res. Solid Earth 2001. V. 106. P. 515–528.