

Анотація

Медюх Н.Р. Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та паноматеріали. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

В сучасній промисловості пошук матеріалів з необхідними фізичними та хімічними властивостями часто вимагає використання різних багатокомпонентних і композиційних матеріалів. Одним із перспективних типів матеріалів є тверді розчини. Відомо, що вони можуть мати нелінійні залежності фізичних властивостей від складу. Для деяких систем тверді розчини мають країні властивості, ніж окрім компоненти, з яких вони утворені.

Бориди та карбіди перехідних металів мають унікальні фізико-хімічні властивості та активно використовуються при виготовленні захисної броні та різальних інструментів як зносостійкі покриття тощо. Попри те, що в літературі є певні дані щодо фізичних властивостей твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та SiC, часто вони є неповними. Мало дослідженими є й механізми їхньої стабілізації, розуміння яких є дуже важливим, оскільки воно дає можливість передбачити характеристики багатокомпонентних матеріалів.

З розвитком обчислювальної техніки та наближених методів стало можливим визначати фізичні властивості досить складних систем шляхом розрахунків із перших принципів. Такі розрахунки дають можливість отримувати результати близькі до експериментальних. На додаток, вони дають дуже детальну інформацію про електронну та фононну структуру твердого тіла, що дає змо-

гу досліджувати механізми утворення та стабілізації сплавів і передбачати їхні властивості.

Тому для дослідження стабільності, електронних, термодинамічних та механічних властивостей твердих розчинів TiB_2-NbB_2 , TiB_2-ZrB_2 та твердих розчинів на основі карбідів Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W, в дисертаційній роботі були проведені першопринципні розрахунки цих систем з використанням методу функціоналу густини.

У першій главі дисертаційної роботи представлені теоретичні підходи і методи, які використовувалися для вивчення структури та властивостей твердих розчинів боридів і карбідів перехідних металів та SiC. Основою всіх розрахунків є метод функціоналу електронної густини. Розглянуто анзац Кона-Шема, який припускає, що густина основного стану даної взаємодіючої системи є рівною густині основного стану певної невзаємодіючої системи. Це призводить до одночастинкових рівнянь для невзаємодіючої системи, які можна вважати точно розв'язуваними (на практиці чисельно розв'язуваними). Таке наближення дозволяє побудувати самоузгоджений цикл для розв'язування рівняння Кона-Шема. Для опису взаємодії електронів між собою розглянуто основні типи обмінних і кореляційних потенціалів, а для опису взаємодії електронів з ядрами – основні типи псевдопотенціалів. Особливу увагу присвячено першопринципному методу псевдопотенціалу, зокрема аналізу надм'яких (ultrasoft) псевдопотенціалів. Також детально розглянуто наявні методи розрахунку фононних спектрів, зокрема метод заморожених фононів та теорію збурення функціоналу густини. Описано основні підходи в дослідженні структури сплавів: методи прямого вибору, кластерний розклад, репрезентативні структури та спеціальні квазівипадкові структури.

В роботі проводили скалярно-релятивістські обчислення зонної структури для обраних упорядкованих і неупорядкованих суперкомірок, використовуючи Quantum-ESPRESSO код, побудований на методі функціоналу густини. Пер-

шопринципні розрахунки з періодичними краївими умовами були виконані з використанням узагальнено-градієнтного наближення (GGA) для обмінно-кореляційної енергії і потенціалу, розвинуте Пердью, Бурком і Ернзерхофом (PBE). Ultrasoft псевдопотенціали були використані для опису електрон-іонної взаємодії.

Для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ було встановлено, що при $T=0$ К $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ є стабільними (негативна енергія змішування), тоді як $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ є термодинамічно нестійким (позитивна енергія змішування). Отримані негативні значення енергії змішування для всіх складів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ вказують на можливість утворення стабільних неперервних твердих розчинів заміщення. Встановлено, що причиною зміцнення твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ є посилення міжатомної взаємодії між xy -площинами в z -напрямку. Це підтверджується розрахунками парціальних щільностей електронних станів і парціальних зарядів, які показують збільшення заряду на p_z орбіталях атомів бору у порівнянні з p_x та p_y орбіталями для складів близьких до еквіатомних.

Передбачається, що зі зниженням температури до критичної 1973 К тверді розчини $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ розпадатимуться відповідно до спінодального чи бінодального механізмів. Врахування фононної компоненти зменшує критичну температуру розпаду. Вивчення механічних властивостей $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ показало, що вони не корелують зі стабільністю твердих розчинів і змінюються практично лінійно залежно від їхнього складу.

Для встановлення можливих шляхів переходу B1-SiC в B3-SiC при де-компресії була застосована першопринципна молекулярна динаміка (FPMD). Проміжні стани аналізували на наявність симетрії за допомогою теоретико-групового підходу та аналізу фононних спектрів. Показано, що шлях переходу залежить від розміру та конфігурації початкових комірок, температур моделювання та наявності м'яких фононних мод, вимерзання яких призводить до структурної трансформації. Ми знайшли два можливих шляхи для перетворе-

ння з B1 в 3C структуру: Fm $\bar{3}$ m – Imm2 – I $\bar{4}$ m2 – F $\bar{4}3$ m (3C); Fm $\bar{3}$ m – I4mm – F $\bar{4}3$ m (3C). Усі декомпресовані структури були стиснені назад під тиском 120–250 GPa та з температурами моделювання 300–1200 K. Встановлено, що чим вище температура моделювання, тим нижчий тиск переходу. Поєднання FPMD з аналізом симетрії перехідних структур є ефективним підходом, що може бути застосований для ідентифікації проміжних станів, які виникають під час фазових переходів інших подібних структур під тиском та при декомпресії.

Задля визначення механічних та термодинамічних характеристик та стабільності твердих розчинів TiC-SiC та NbC-SiC були проведені відповідні першопринципні розрахунки. Розрахована енергія змішування має позитивні значення для обох систем, а значить, утворення твердих розчинів при низьких температурах є енергетично невигідним. Задля визначення стабільності твердих розчинів при скінчених температурах нами були побудовані спінодальні та бінодальні криві з врахуванням фононної та конфігураційної компонент. Для системи Ti_{1-x}Si_xC розглядалися структури B1 та B3, оскільки карбід титану є стабільним у B1 структурі, а карбід кремнію – у B3. Показано, що структура B1 є енергетично вигідною в діапазоні $0 \leq x < 0.5$, тоді як структура B3 – в діапазоні $0.5 \leq x \leq 1.0$. Аналогічні обчислення для сплавів Nb_{1-x}Si_xC показали, що вони є динамічно нестабільними на широкому проміжку концентрацій. Також був проведений аналіз механічних властивостей твердих розчинів. Результати не передбачають їхнього зміщення у порівнянні з кінцевими сполуками.

Були вивчені стабільність, фазові діаграми та механічні властивості невпорядкованих твердих розчинів TiC-HfC і TiC-TaC, а також стійкість інших невпорядкованих потрійних сплавів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп. Попри те, що обидві системи TiC-HfC і TiC-TaC показують позитивне відхилення об'єму від лінійності, TiC-HfC система є нестабільною, тоді як TiC-TaC система є стабільною. Дослідження механічних властивостей показало, що модулі пружності та твердості для TiC-HfC мають негативне від-

хилення від лінійності, тоді як для TiC-TaC – позитивне. Для вивчення причин змінення твердих розчинів TiC-TaC та нестабільності TiC-HfC проведено аналіз їх електронної структури. Показано, що змінення в основному спричинене внеском металічної складової хімічного зв'язку, тоді як енергетична нестабільність сплавів TiC-HfC обумовлена, головним чином, різницею між об'ємами комірок TiC та HfC.

Був проведений аналіз стабільності всіх можливих комбінацій твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп. Показано, що всі сплави на основі карбідів ПМ різних груп є розчинними, за винятком ZrC-VC та HfC-VC, що пояснюється великою різницею між об'ємами комірок карбідів, з яких вони складаються. Показано, що енергія змішування залежить в основному від різниці об'ємів кінцевих карбідів та різниці зайнятості металевої смуги в них. Проведені розрахунки показують, що максимальна твердість карбідних сплавів має бути для композицій з кількістю валентних електронів рівним 8.5–8.75.

Розроблена методика дослідження, а також отримані результати можна застосовувати для пояснення фазових переходів, механізмів змінення та для передбачення механічних і термодинамічних властивостей інших твердих розчинів. Вивчені нами властивості тугоплавких сплавів на основі боридів і карбідів перехідних металів та SiC можуть бути корисними при проєктуванні нових надтвердих матеріалів.

Ключові слова: бориди та карбіди перехідних металів, тверді розчини, стабільність, фазові діаграми, фазові переходи, механічні та термодинамічні властивості, першопринципальні розрахунки, електронна і фононна структури, молекулярна динаміка.

Список опублікованих праць за темою дисертації

- [1] N. R. Mediukh, V. I. Ivashchenko, D. A. Pogrebnjak, and V. I. Shevchenko, “First-principles study of thermodynamic and stability properties of TiC-SiC alloys,” in *2016 International Conference on Nanomaterials: Application Properties (NAP)*, pp. 01NTF14–1–01NTF14–3, 2016.
- [2] N. R. Mediukh, V. I. Ivashchenko, and V. I. Shevchenko, “First-principles study of the stability of NbC-SiC solid solutions,” in *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application Properties (NAP)*, pp. 01FNC16–1–01FNC16–4, 2017.
- [3] N. R. Mediukh, P. Turchi, V. Ivashchenko, and V. I. Shevchenko, “First-principles calculations for the mechanical properties of Ti-Nb-B2 solid solutions,” *Computational Materials Science*, vol. 129, pp. 82–88, 2017.
- [4] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, N. R. Medukh, V. I. Shevchenko, L. Gorb, and J. Leszczynski, “A first-principles study of the stability and mechanical properties of ternary transition metal carbide alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 23, p. 235101, 2019.
- [5] V. Ivashchenko, P. Turchi, L. Gorb, J. Leszczynski, N. Mediukh, and R. Shevchenko, “Temperature-induced phase transitions in the rock-salt type SiC: A first-principles study,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, p. 405401, 2019.
- [6] V. Ivashchenko, P. Turchi, L. Gorb, J. Leszczynski, N. Medukh, and R. Shevchenko, “Stability of SiC and SiN interfaces in titanium carbide and nitride based heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 75303, 2019.

- [7] N. R. Mediukh, V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, J. Leszczynski, and L. Gorb, “Phase diagrams and mechanical properties of TiC–SiC solid solutions from first-principles,” *Calphad*, vol. 66, p. 101643, 2019.
- [8] N. Mediukh, V. Ivashchenko, and V. Shevchenko, “First-Principles Study of the Stability of the TiC-ZrC Solid Solutions,” in *2019 IEEE 9th International Conference Nanomaterials: Applications Properties (NAP)*, pp. 02TM15–1–02TM15–3, 2019.
- [9] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, N. R. Mediukh, L. Gorb, and J. Leszczynski, “Phase diagram, electronic, mechanical and thermodynamic properties of TiB₂–ZrB₂ solid solutions: A first-principles study,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 263, p. 124340, 2021.