

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Медюх Назарій Романович

УДК 544.225.2; 538.91; 538.951

ДИСЕРТАЦІЯ

Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Н.Р. Медюх

Науковий керівник: **Іващенко Володимир Іванович**, доктор фіз.-мат. наук.

Київ - 2021

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 наноматеріали. – 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 кращі властивості, ніж окремі 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 крайовими умовами були виконані з використанням узагальнено-градієнтного наближення (GGA) для обмінно-кореляційної енергії і потенціалу, розвинуте Пердью, Бурком і Ернзерхом (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 корелюють зі стабільністю твердих розчинів і змінюються практично лінійно залежно від їхнього складу.

Для встановлення можливих шляхів переходу B1-SiC в B3-SiC при декомпресії 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 скінченних 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 змінення 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 нестабільноті 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 проектуванні нових надтвердих матеріалів.

Ключові слова: бориди та карбіди перехідних металів, тверді розчини, стабільність, фазові діаграми, фазові переходи, механічні та термодинамічні властивості, першопринципні 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.

Summary

N.R. Mediukh. Stability and properties of solid solutions based on borides and carbides of transition metals and silicon carbide: first-principle research. – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

The Ph.D. thesis for achieving a scientific degree of Doctor in Philosophy in Specialty 105 – Applied physics and nanomaterials. – I.Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

In current industry, the search for materials with required physical and chemical properties often comes to the use of various multicomponent and composite materials. Some of the promising types of such materials are solid solutions. It is known that they can have nonlinear dependencies of physical properties on the composition. For some systems, solid solutions have better properties than the individual components from which they are formed.

Borides and carbides of transition metals have unique physicochemical properties and are efficiently used in the production of protective armor and cutting tools as wear-resistant coatings, and so on. Although there is some information in the literature on the physical properties of solid solutions based on borides and carbides of transition metals and SiC, but, as a rule, it is scant. The mechanisms of their stabilization are also little studied, understanding of which is very important for prediction of multicomponent material characteristics.

With the development of computer technology and approximation procedures, it has become possible to determine physical properties of rather complex systems via calculations from first principles. Such calculations make it possible to obtain results close to experimental. Moreover, they provide detailed information about the electronic and phonon structure of a solid body, which promotes researches on the mechanisms of formation and stabilization of alloys and predic-

tion of their properties.

Therefore, to study the stability and electronic, thermodynamic, and mechanical properties of the solid solutions $\text{TiB}_2\text{-NbB}_2$, $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$, and based on carbides of Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, and W, in the dissertation first-principle calculations of these systems were performed using the density functional method.

The first chapter presents the theoretical approaches and methods used in studying the structure and properties of solid solutions of borides and carbides of transition metals and SiC. The basis of all calculations is the method of electron density functional. The Kohn-Schem ansatz is considered, which assumes that the ground state density of a given interacting system is equal to that of a certain non-interacting system. This leads to one-particle equations for a non-interacting system which can be considered solvable accurately (solvable numerically in practice). This approximation allows construction of a self-consistent cycle for solving the Kohn-Sham equation. To describe the interaction of electrons with each other, the main types of exchange and correlation potentials are considered, whereas to describe the interaction of electrons with nuclei, the main types of pseudopotentials are used. Special attention is paid to the first-principle pseudopotential method, in particular to analysis of ultrasoft pseudopotentials. Also, the current methods for calculating phonon spectra, in particular the method of frozen phonons and the perturbation theory of the density functional, are considered in detail. The main approaches in the study of the structure of alloys are described, among which direct selection methods, cluster decomposition, representative and special quasi-random structures.

Scalar-relativistic calculations of the band structure for selected ordered and disordered supercells have been performed using Quantum-ESPRESSO code based on the density functional method. First-principle calculations with periodic boundary conditions were conducted using the generalized gradient approximation for the exchange-correlation energy and the potential developed by Purdue, Burke,

and Ernserhof (PBE). Ultrasoft pseudopotentials were used to describe an electron-ion interaction.

For the solid solutions $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ and $Ti_{1-x}Zr_xB_2$, it was found that at $T = 0$ K the $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ solutions are thermodynamically stable (negative mixing energy), while $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ ones are unstable (positive mixing energy). The obtained negative values of mixing energy for all $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ solutions indicate the possibility of formation of stable continuous substitutional solid solutions. It was established that the reason for their strengthening is strengthening of the interatomic interaction between the xy -planes in the z -direction. That is confirmed by calculations of the partial densities of electronic states and partial charges, which show an increase in the charge on the p_z orbitals of boron atoms as compared to the p_x and p_y orbitals for compositions close to equiatomic.

With temperature decreasing down to the critical 1973 K, the $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ solid solutions are assumed to decompose according to the spinodal or binodal mechanisms. Taking the phonon component into account reduces the critical temperature of decomposition. The study of mechanical properties of $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ and $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ has shown that they do not correlate with the stability of the solid solutions and change almost linearly depending on their composition.

To establish possible routes for the structural transition from B1-SiC to B3-SiC under decompression, first-principles molecular dynamics (FPMD) was used. Intermediate states were analyzed for the presence of symmetry using a group-theoretic approach and analysis of phonon spectra. The transition route was shown to depend on the volume and configuration of the initial cells, modeling temperature, and the presence of soft phonon modes, freezing of which leads to structural transformation. We have found two possible routes of the B1 to 3C structural transition: $Fm\bar{3}m - Imm2 - I\bar{4}m2 - F\bar{4}3m$ (3C); $Fm\bar{3}m - I4mm - F\bar{4}3m$ (3C). All decompressed structures were compressed back under a pressure of 120–250 GPa at temperatures of modeling within 300–1200 K. It was established that

the higher the modeling temperature, the lower the transition pressure. Combination of FPMD with analysis of structure transition symmetry is an efficient approach that can be used to identify intermediate states arising during phase transitions of other similar structures under pressure or decompression.

In order to determine the mechanical and thermodynamic characteristics and stability of the solid solutions TiC-SiC and NbC-SiC, the corresponding first-principle calculations were performed. The calculated mixing energy is positive for both systems, which means that the formation of solid solutions at low temperatures is energetically unfavorable. To determine stability of solid solutions at finite temperatures, we constructed spinodal and binodal curves taking into account the phonon and configuration components. For the $Ti_{1-x}Si_xC$ system, the structures B1 and B3 were considered because titanium carbide is stable in the B1 structure, while silicon carbide – in B3. The structure B1 was shown to be energetically favorable in the range $0 \leq x < 0.5$, while the structure B3 in the range $0.5 \leq x \leq 1.0$. Similar calculations for the $Nb_{1-x}Si_xC$ system have revealed that they are dynamically unstable over a wide concentration range. Also, the mechanical properties of solid solutions under study were analyzed. The obtained results do not suggest their strengthening in comparison with the compounds that form them.

Furthermore, the stability, phase diagrams, and mechanical properties of disordered solid solutions TiC-HfC and TiC-TaC, as well as the stability of other disordered ternary systems based on carbides of transition metals of IV, V and partially VI groups have been studied. Although both TiC-HfC and TiC-TaC systems show a positive deviation of the cell volume from linearity, the TiC-HfC system is unstable, while the TiC-TaC system is stable. The study of mechanical properties revealed that the modulus of elasticity and hardness for TiC-HfC have a negative deviation from linearity, while for TiC-TaC it is positive. To establish the reasons for strengthening of the TiC-TaC solid solutions and instability of

TiC-HfC ones, an analysis of their electronic structures was performed. It was shown that the strengthening is mainly caused by the contribution of the metal component of the chemical bond, while the energetic instability of the TiC-HfC solutions is mainly due to the significant difference in the volumes of TiC and HfC cells.

Stability of all possible combinations of solid solutions based on transition metals of IV, V and partially VI groups has been analyzed as well. It was shown that all alloys based on transition metal carbides of different groups are mutually soluble, except for ZrC-VC and HfC-VC, which have large difference in the cell volumes of carbides they consist of. Thus, the mixing energy depends mainly on the difference in the cell volumes of the composing carbides and the difference in filling of the energetic metal bands in them. The corresponding calculations show that the maximum strength of such carbide compositions is expected for the number of valence electrons within 8.50–8.75.

The developed research methodology as well as the obtained results will be useful for interpretation of phase transitions and strengthening mechanisms and prediction of mechanical and thermodynamic properties for other solid solutions. The obtained properties of refractory alloys based on borides and carbides of transition metals and SiC can also be useful in the design of new promising superhard materials.

Keywords: transition metal borides and carbides, solid solution, stability, phase diagram, phase transition, mechanical and thermodynamic properties, first-principle calculation, electronic and phonon structures, molecular dynamics.

List of published papers on the topic of the dissertation

- [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.

Зміст

Вступ	1
1. Методи розрахунку	6
1.1. Формалізм функціоналу електронної густини	6
1.1.1. Основи опису електронів у твердому тілі	6
1.1.2. Метод функціоналу густини	8
1.1.3. Анзац Кона-Шема	11
1.1.4. Обмінні і кореляційні функціонали	15
1.1.5. Метод псевдопотенціалу	20
1.1.6. Основні принципи молекулярної динаміки	24
1.2. Методи розрахунку фононних спектрів твердих тіл	26
1.2.1. Динаміка кристалічної ґратки	26
1.2.2. Метод заморожених фононів	28
1.2.3. Фонони і функції відгуку густини	28
1.2.4. Теорія збурення функціоналу густини	30
1.3. Методи опису структури сплавів	32
1.3.1. Метод прямого вибору	32
1.3.2. Кластерний розклад	32
1.3.3. Репрезентативні структури	34
1.3.4. Спеціальні квазі-випадкові структури SQS	34
1.4. Методика розрахунків	35
2. Структура та властивості $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$	38
2.1. Огляд літератури	38
2.2. Особливості розрахунків	39

2.3. $Ti_{1-x}Nb_xB_2$	40
2.3.1. Енергія змішування та структурні параметри	40
2.3.2. Електронні спектри	43
2.3.3. Пружні модулі та механічні властивості	45
2.3.4. Фононні спектри і термодинамічні властивості	49
2.4. $Ti_{1-x}Zr_xB_2$	53
2.4.1. Енергія змішування та структурні параметри	53
2.4.2. Стабільність твердих розчинів, термодинамічні властивості	54
2.4.3. Механічні властивості	57
2.5. Висновки	60
3. Фазові переходи B1-SiC під впливом температури	62
3.1. Огляд літератури	62
3.2. Особливості розрахунків	65
3.3. Теоретико-груповий аналіз нестабільності і фононних спектрів	67
3.4. Механізми фазових переходів B1-SiC – 3C-SiC	71
3.5. Висновки	76
4. Стабільність та механічні властивості TiC-SiC, NbC-SiC сплавів	78
4.1. Огляд літератури	78
4.2. Особливості розрахунків	79
4.3. $TiC-SiC$	80
4.3.1. Енергія змішування та структурні параметри	80
4.3.2. Фононні спектри та їхній вплив на стабільність	81
4.3.3. Механічні властивості	85
4.4. $NbC-SiC$	90
4.4.1. Енергія змішування та структурні параметри	90
4.4.2. Термодинамічна та механічна нестабільність	91

4.5. Висновки	94
5. Стійкість і механічні властивості твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів	96
5.1. Огляд літератури	96
5.2. Особливості розрахунків	98
5.3. Тверді розчини TiC-HfC та TiC-TaC	98
5.3.1. Вплив фононів на стабільність твердих розчинів	98
5.3.2. Механічні властивості	102
5.3.3. Вплив електронної структури на стабільність твердих розчинів	104
5.4. Тверді розчини карбідів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W	108
5.4.1. Вплив різниці об'ємів комірок на стабільність твердих розчинів	108
5.4.2. Особливості Ме-Ме взаємодії	111
5.4.3. Механічні властивості	113
5.5. Висновки	116
6. Висновки	118
Список використаних джерел	121
Додатки	140

Вступ

Обґрунтування вибору теми дослідження. У промисловості часто використовуються багатокомпонентні композиційні матеріали з необхідними експлуатаційними властивостями. Бориди та карбіди перехідних металів привертають велику увагу дослідників через свої унікальні фізичні властивості, а саме високу твердість та температуру плавлення, а також значну корозійну стійкість в агресивних середовищах [1–4].

Одним із типів таких матеріалів є тверді розчини. Відомо, що вони можуть мати нелінійні залежності фізичних властивостей від складу. Для деяких систем тверді розчини мають кращі властивості, ніж окремі компоненти, з яких вони утворені [5–8]. Попри те, що в літературі є певні дані щодо властивостей твердих розчинів на основі карбідів та боридів перехідних металів та SiC, часто вони є неповними. На додаток, механізми стабілізації твердих розчинів є мало дослідженими, а їх розуміння є дуже важливим, оскільки воно дає можливість передбачити характеристики багатокомпонентних матеріалів [9, 10]. Нітридні системи вивчені достатньо ґрунтовно із застосуванням теоретичних методів, тоді як боридні та карбідні системи теоретично вивчені в значно меншій мірі.

Окрім цього, в роботі вивчали структурні перетворення в карбіді кремнію, оскільки він є складовим елементом твердих розчинів, котрі досліджувалися. Загальновідомо, що він має низку структурних перетворень під тиском і при декомпресії [11]. Але досі залишався нез'ясованим трансформаційний шлях структурних перетворень карбіду кремнію при декомпресії. З огляду на це, встановлення механізмів структурних перетворень в SiC було б вельми доцільним.

Підсумовуючи сказане, можна зробити висновок, що першопринципне вивчення твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів для пошуку їхніх оптимальних складів і властивостей, а також встановлення механізмів трансформації карбіду кремнію при декомпресії є актуальним.

З розвитком обчислювальної техніки та методів розрахунків стало можливим вивчення властивостей достатньо складних систем із перших принципів [12]. Такі розрахунки дають можливість отримувати результати, близькі до експериментальних. На додаток, вони дають детальну інформацію про електронну та фононну структури твердих тіл, а також є основою для дослідження механізмів утворення та стабілізації сплавів та передбачення їхніх властивостей.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи було:

1. Встановлення характеру впливу складу сплавів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ та твердих розчинів на основі карбідів Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W із застосуванням першопринципного підходу на їхню стабільність, механічні та термодинамічні властивості, а також встановлення механізмів їхньої стабілізації.
2. Вивчення механізмів структурних перетворень в карбіді кремнію при декомпресії.

Для виконання поставленої мети в даній роботі було сформульовано **завдання дослідження**. Із застосуванням першопринципного підходу вивчити:

1. Стабільність, механічні та термодинамічні властивості твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$.
2. Механізми структурних перетворень в карбіді кремнію при декомпресії.
3. Стабільність та механічні властивості твердих розчинів TiC-SiC та NbC-SiC з огляду на можливість їх існування як в B1 так і в B3 структурах.
4. Стабільність та механічні властивості твердих розчинів на основі карбідів Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W, а також механізми їхньої стабілізації.

Об'єктом дослідження є сплави $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ та тверді розчини на основі карбідів Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W.

Предметом дослідження є стабільність, механічні та термодинамічні властивості твердих розчинів.

Методи дослідження. Для виконання поставлених завдань були проведені розрахунки з використанням першопринципного коду Quantum ESPRESSO. Для визначення фононних спектрів використовували методи заморожених фононів та збурення функціоналу густини, реалізовані в кодах Phonopy та Quantum ESPRESSO відповідно. Пакет Elastic використовували для визначення пружних констант та модулів досліджуваних сплавів. Для моделювання фазових переходів застосовували першопринципну молекулярну динаміку з пакету Quantum ESPRESSO. Більш детально методи дослідження будуть описані в розділі 1.4.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Пояснено механізми впливу складу на стабільність та механічні властивості твердих розчинів TiB_2-NbB_2 і TiB_2-ZrB_2 . Встановлено, що змінення твердих розчинів TiB_2-NbB_2 відбувається завдяки посиленню міжатомної взаємодії в напрямку z-осі. Розраховано, що сплави TiB_2-ZrB_2 розпадатимуться згідно з бінодальним чи спінодальним механізмами нижче критичної температури 1973 К.
2. Поєднання моделювання в рамках першопринципної молекулярної динаміки, теоретико-групового аналізу та вивчення фононних спектрів дозволило запропонувати два можливих шляхи фазових перетворень при декомпресії B1-SiC: $Fm\bar{3}m - Imm2 - I\bar{4}m2 - F\bar{4}3m$; $Fm\bar{3}m - I4mm - F\bar{4}3m$. Структурні перетворення з утворенням проміжних метастабільних фаз при декомпресії відбуваються завдяки конденсації певних фононних мод та викликаних нею деформацій кристалічної гратки.
3. Показано, що тверді розчини $TiC-SiC$ і $NbC-SiC$ є нестабільними. Для системи $TiC-SiC$ побудовано фазову діаграму (бінодаль і спінодаль), враховуючи можливість утворення B1 та B3 структур залежно від їхнього

складу. Встановлено, що проміжні склади системи NbC-SiC є динамічно і механічно нестабільними.

4. Комплексне вивчення стабільності та механічних властивостей твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W) показало, що їхня стабільність залежить від різниці об'ємів кінцевих карбідів та степені заповненості їхніх металевих смуг. Встановлено, що тверді розчини, утворені карбідами з однаковою кількістю валентних електронів, є нестабільними (енергія змішування позитивна) або ідеальними (енергія змішування близька до нуля). Передбачено, що сплави з кількістю валентних електронів 8.5–8.75 матимуть найвищу твердість.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні першопринципні розрахунки властивостей твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію, а саме: повної енергії, електронних та фононних спектрів, пружних констант та модулів. На основі процедури обертання матриці жорсткості за допомогою пакету Wolfram Mathematica був створений модуль для визначення тривимірної діаграми для пружних модулів. Здобувач брав участь у постановці завдань, інтерпретації отриманих результатів та їх представленні на конференціях. Тексти статей написані спільно з іншими авторами.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на відповідних фахових конференціях:

1. V Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук і композитів», 24–25 травня, 2016, Київ, Україна.
2. 6th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 14-19 Sept., 2016, Lviv, Ukraine.

3. 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 10-15 Sept., 2017, Odesa, Ukraine.
4. 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 15-20 Sept., 2019, Odesa, Ukraine.

Структура та обсяг дисертації. Загальний обсяг дисертації складає 141 сторінка. Дисертаційна робота укладена наступним чином:

- в розділі 1 коротко описана теорія функціоналу електронної густини; описані обмінно-кореляційні функціонали та метод псевдопотенціалу; розглянуті методи розрахунку фононних спектрів, а також способи генерації презентативних структур сплавів; детально описано загальні параметри першопринципних розрахунків;
- в розділі 2 розглянуто стабільність, механічні та термодинамічні характеристики твердих розчинів TiB_2-NbB_2 , TiB_2-ZrB_2 як функції складу;
- в розділі 3 описано шляхи фазових переходів в SiC при компресії і декомпресії;
- розділ 4 присвячено аналізу стабільності, фазових діаграм та механічних властивостей твердих розчинів $TiC-SiC$, $NbC-SiC$. Враховано можливість утворення сплавів на основі як $B1$, так і $B3$ структур;
- в розділі 5 розглядається стабільність і механічні властивості твердих розчинів на основі карбідів Ti , Zr , Hf , V , Nb , Ta та W . Запропоновано механізми формування їхніх властивостей.

1. Методи розрахунку

1.1. Формалізм функціоналу електронної густини

1.1.1. Основи опису електронів у твердому тілі

Метою теоретичної частини є огляд сучасних першопринципних методів для вивчення твердих тіл, особливо тих, які були використані в розрахунках у даній роботі. Стартовою точкою для першопринципних моделей є гамільтоніан системи електронів і ядер:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.1)$$

де електрони позначені малими буквами, а ядра – великими. В гамільтоніані є всього один доданок, який можна розглядати як малий. Це доданок пропорційний $\frac{1}{M_I}$. Один із варіантів – знехтувати кінетичною енергією ядер. Тоді отримаємо адіабатичне наближення, яке розглядає рух електронів у полі нерухомих ядер. Інший спосіб – застосувати теорію збурень, яка добре зарекомендувала себе для опису електронного транспорту в металах і в теорії надпровідності.

Нехтуючи кінетичною енергією ядер, гамільтоніан системи можна переписати наступним чином:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + \hat{E}_{II}. \quad (1.2)$$

В системі одиниць $\hbar = m_e = e = 1$ кожен з доданків може бути записаний у досить простій формі. Оператор \hat{T} – кінетична енергія електронів:

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{i}}^2, \quad (1.3)$$

\hat{V}_{ext} – потенціал взаємодії електронів з ядрами:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|), \quad (1.4)$$

\hat{V}_{int} – описує електрон-електронну взаємодію:

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.5)$$

Останній доданок \hat{E}_{II} містить у собі взаємодію між ядрами і будь-які інші доданки, які не стосуються задачі опису електронів у твердому тілі. Потенціал \hat{V}_{ext} , зовнішній щодо електронів, може містити в собі як закон Кулона, так і будь-які інші варіанти опису взаємодії електронів і ядер. Крім того, в цей доданок можна легко включити інші зовнішні потенціали, наприклад електричне поле. Таким чином, гамільтоніан (1.2) є найповнішим для опису електронної структури твердого тіла.

Щоб знайти власні стани та енергії системи електронів, потрібно розв'язати рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.2):

$$i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r}_i; t)}{dt} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}_i; t). \quad (1.6)$$

Власні стани даної системи є стаціонарними, тому вони мають задовольняти стаціонарне рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (1.7)$$

Спостережувані величини є середніми значеннями відповідних операторів. Найважливішими з них є густина електронів і енергія системи. Густина є сере-

днім значенням оператора густини $\hat{n}(r) = \sum_{i=1,N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.8)$$

Аналогічно вводиться енергія системи, яка є середнім гамільтоніана:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3 \mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II}. \quad (1.9)$$

Для визначення основного стану системи зазвичай використовують методи, які не містять у собі теорії збурень, на відміну від визначення збуджених станів. Але для того, щоб застосувати теорію збурень, потрібно мати розв'язок для основного стану. Цей розв'язок містить у собі повну енергію, густину електронів і кореляційні функції. Вводячи в цей розв'язок невеликі збурення, можна знаходити спектри збуджень для нашої системи. У будь-якому разі, першим кроком розв'язку задачі є пошук основного стану системи ψ_0 , котрий може бути знайдений мінімізацією повної енергії.

1.1.2. Метод функціоналу густини

Першим з підходів, заснованих на методі функціоналу густини, був метод Томаса [13] і Фермі [14]. Попри те, що даний метод є недостатньо точним за сучасними міркуваннями, він показово демонструє як працюють методи функціоналу густини. В методі Томаса-Фермі енергія є функціоналом густини електронного газу з густиною, яка дорівнює локальній густині в будь-якій заданій точці. Обоє, Томас і Фермі, знахтували обмінними та кореляційними внесками. Пізніше цей метод був модифікований Діраком [15] і до сьогодні використовується для деяких розрахунків. Це призводить до наступного виразу для енергії у зовнішньому потенціалі $V_{ext}(\mathbf{r})$:

$$E_{TF}[n] = C_1 \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\ + C_2 \int n(\mathbf{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (1.10)$$

де перший член є локальним наближенням для кінетичної енергії $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, другий описує взаємодію електронів з ядрами, третій член це локальна обмінна складова з $C_2 = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ і останній – класична електростатична кулонівська енергія.

Густину в основному стані може бути знайдена мінімізацією функціоналу $E[n]$ в (1.10) для всіх $n(\mathbf{r})$, які зберігають кількість електронів:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N. \quad (1.11)$$

Використовуючи метод множників Лагранжа для пошуку умовного екстремуму, будемо мінімізувати функціонал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right\}, \quad (1.12)$$

де множник Лагранжа μ є енергією Фермі. Для малих варіацій густини $\delta n(\mathbf{r})$ умова для стаціонарної точки буде виглядати наступним чином:

$$\begin{aligned} & \int d^3\mathbf{r} \Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] + \delta n(\mathbf{r})] - \Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] \rightarrow \\ & \int d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{5}{3} C_1 n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu \right\} \delta n(\mathbf{r}) = 0, \end{aligned} \quad (1.13)$$

де $V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$ є повним потенціалом. Оскільки (1.13) має задовольнятися для будь-якого $\delta n(\mathbf{r})$, то функціонал буде стаціонарним тоді і тільки тоді, коли він буде задовольняти умову:

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (1.14)$$

Привабливістю теорії функціоналу густини є той факт, що одне рівняння для густини є суттєво простішим, ніж повна багаточастинкова задача розв'язання рівняння Шредінгера з $3N$ ступенями вільності для N електронів.

Більш загальний підхід був запропонований Хoenбергом і Коном. Він полягає в математично строгому формулюванні методу функціоналу густини як точної теорії багатьох частинок. Цей підхід можна застосувати до будь-якої системи взаємодіючих частинок у зовнішньому потенціалі $V_{ext}(r)$, включаючи в себе задачі електронів з фікованими ядрами, де гамільтоніан системи може бути записаний:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.15)$$

Функціонал енергії знаходиться з гамільтоніана наступним чином:

$$E_{HK}[n] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II}, \quad (1.16)$$

де $T[n]$ – кінетична енергія, $E_{int}[n]$ – енергія взаємодії електронів, а E_{II} – енергія взаємодії ядер.

Всі сучасні підходи в методі функціоналу густини базуються на двох теоремах, які вперше були доведені Хoenбергом і Коном [16]. В даній роботі згадані теореми представлені без доведення.

Теорема 1. Для будь-якої системи взаємодіючих частинок у зовнішньому потенціалі $V_{ext}(\mathbf{r})$ цей потенціал визначається з точністю до константи густини частинок в основному стані $n_0(r)$.

Наслідок 1. Оскільки гамільтоніан є повністю визначеним з точністю до константного зсуву енергії, то хвильові функції для основного і всіх збуджених

станів також є визначеними. А значить, ми можемо дізнатися всі властивості системи, знаючи лише основний стан $n_0(r)$.

Теорема 2. Енергія $E[n]$, як функціонал густини $n(r)$, може бути універсально визначена для будь-якого зовнішнього потенціалу $V_{ext}(\mathbf{r})$. Для будь-якого заданого $V_{ext}(\mathbf{r})$ енергія основного стану системи однозначно визначається мінімумом функціоналу $E[n]$ і густина $n(r)$ мінімізує функціонал в основному стані густини $n_0(r)$.

Наслідок 2. Одного функціоналу $E[n]$ достатньо для визначення енергії і густини основного стану. Загалом, збуджені стани електронів мають визначатись іншими способами. Попри це, робота Мерміна [17] показує, що властивості теплової рівноваги, наприклад питома теплоємність, визначається безпосередньо через вільну енергію як функціонал густини.

1.1.3. Анзац Кона-Шема

Підхід Кона і Шема [18] полягає у заміні складної багаточастинкової задачі, що описується гамільтоніаном (1.1), на певну допоміжну задачу, яка може бути розв'язана значно простіше. Анзац Кона-Шема 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). В цих рівняннях багаточастинкові внески об'єднані в обмінно-кореляційний функціонал густини. Розв'язуючи одночастинкові рівняння, можна знайти густину та енергію основного стану початкової багаточастинкової задачі з точністю, яка визначається лише якістю наближення обмінно-кореляційного функціоналу.

Допоміжний гамільтоніан складається зі звичайного кінетичного члена та ефективного локального потенціалу $V_{eff}^\sigma(r)$, що діє на електрон зі спіном σ в точці r :

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1.17)$$

Припускається, що зовнішній потенціал V_{ext} є незалежним від спіну. Попри це, ефективний потенціал повинен залежати від спіну, щоб давати коректну густину для кожної із проекцій. До цього моменту $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ досі не був заданим, і всі попередні вирази можуть бути застосовані для довільного потенціалу.

Для системи з $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ вільних електронів, які підпорядковуються гамільтоніану (1.17), основний стан має один електрон на кожній з N^σ орбіталь $\psi_i^\sigma(r)$ з найменшими власними значеннями ϵ_i^σ гамільтоніана. Для допоміжної системи густина визначається як сума квадратів хвильових функцій для кожної орбіталі:

$$n(r) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (1.18)$$

Кінетична енергія T_s невзаємодіючої частинки задається наступним чином:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\nabla \psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (1.19)$$

Далі вводимо класичну кулонівську енергію взаємодії електронної густини самої з собою (енергію Хартрі):

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.20)$$

Наступним кроком в описі підходу Кона-Шема є переписування виразу для функціонала енергії в підході Хoenберга-Кона (1.16), використовуючи вище введені позначення:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int dr V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n], \quad (1.21)$$

де $V_{ext}(\mathbf{r})$ зовнішній потенціал – взаємодія електронів з ядрами та іншими зовнішніми полями. Ця взаємодія не залежить від спіну. А E_{II} є взаємодією між ядрами. Оскільки кінетична енергія $T_s[n]$, згідно з теоремами Хoenберга-Кона, повинна бути функціоналом густини, то всі доданки, окрім $E_{xc}[n]$, є добре визначеними. Останній доданок містить у собі всі багаточастинкові ефекти (обмінні та кореляційні). Якщо якимось чином знайти функціонал $E_{xc}[n]$, то енергія і густина основного стану одночастинкової системи може бути знайдена шляхом розв'язування рівняння Кона-Шема. Для цього, як і раніше, будемо шукати розв'язок, мінімізуючи функціонал E_{KS} . Знайдемо варіацію енергії по хвильових функціях:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})}. \quad (1.22)$$

Використовуючи (1.18) та (1.19), отримаємо наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[n]}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}); \\ \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} &= \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.23)$$

Застосовуючи метод Лагранжа для пошуку умовного екстремуму і враховуючи в ньому умову ортонормованості хвильових функцій $\langle \psi_i^\sigma \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}$, отримуємо рівняння Кона-Шема:

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.24)$$

де ε_i^σ – власні значення гамільтоніана, а H_{KS} – ефективний гамільтоніан:

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

з потенціалом:

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Розрахунки методом Кона-Шема проводяться згідно зі схемою, представленої на рис. 1.1. Варто зазначити, цей цикл необхідно проходити двічі для обох спінів, де потенціал для кожного зі спінів є функціоналом густини їх обох.

Self-consistent Kohn–Sham equations

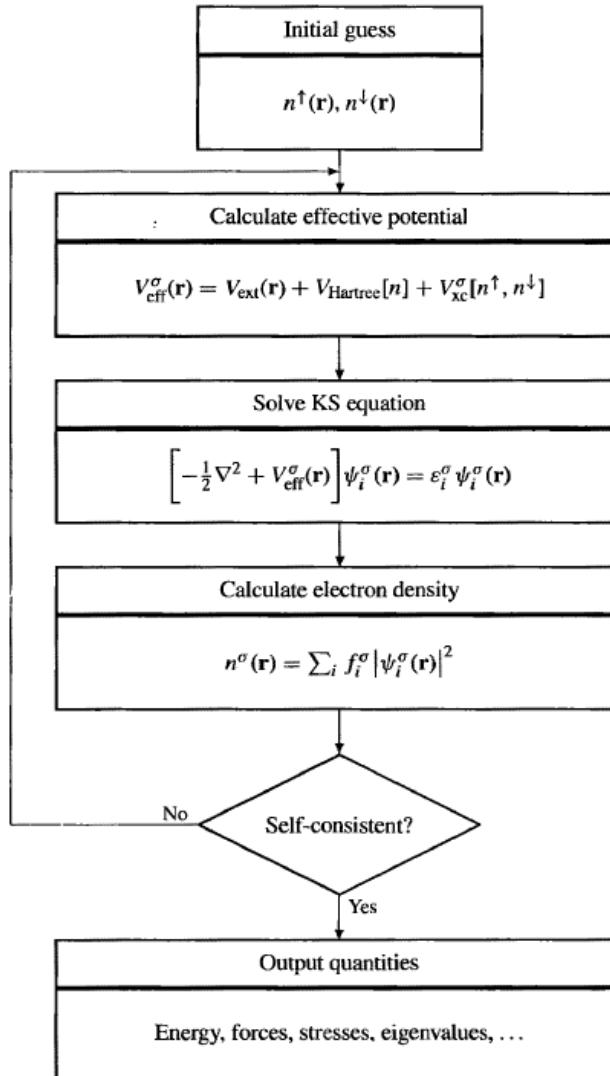


Рис. 1.1. Схема самоузгодженого циклу для розв'язування рівняння Кона-Шема [19].

1.1.4. Обмінні і кореляційні функціонали

Одною з основних ідей у підході Кона-Шема є виділення кінетичної енергії вільних частинок та далековзаємодіючої енергії Хартрі. А обмінно-кореляційна енергія, яка залишається, може бути представлена як локальний функціонал густини:

$$E_{XC}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}), \quad (1.27)$$

де $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$ – густина енергії на електрон в точці \mathbf{r} , яка залежить виключно від густини $n(\mathbf{r}, \sigma)$ в якомусь околі точки \mathbf{r} . В (1.27) присутня тільки густина, тому що кулонівська взаємодія є спін-незалежною. У спін-поляризованих системах $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$ містить інформацію про густину кожного зі спінів.

Більш фізично строгий підхід вимагає використання поняття “обмінно-кореляційної дірки”. У класичному випадку ймовірність знайти пару електронів з координатами \mathbf{r} і \mathbf{r}' задається виразом:

$$P^{class}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}'). \quad (1.28)$$

В реальності ж електрони підпорядковуються статистиці Фермі і принципу Паулі. І тому електрони починають взаємодіяти вже не класичною кулонівською взаємодією. Результат обмінно-кореляційних ефектів полягає в тому, що електрон створює навколо себе дірку. Внаслідок цього вираз (1.28) змінює вигляд:

$$P^{class}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r})n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (1.29)$$

де $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ називається обмінно-кореляційною діркою. Тобто, обмінно-кореляційна енергія є енергією взаємодії електрона зі своєю ж діркою. Зв'язок $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$ з обмінно-кореляційною діркою може бути отриманий, використову-

ючи інтегрування по константі зв'язку. Цей метод був запропонований Гаррісом [20]. Результатом його роботи є наступний вираз для обмінно-кореляційної енергії:

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' \frac{\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.30)$$

де $\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – дірка, усереднена по константі взаємодії:

$$\bar{n}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda n_{XC}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.31)$$

Кон і Шем вказували на те, що в наближенні електрони у твердому тілі можна вважати ідеальним електронним газом. Відомо, що в цьому випадку обмінні та кореляційні ефекти є локалізованими. Тому автори запропонували ввести наближення локальної густини (LDA), або більш загальне наближення локальної густини спінів (LSDA). В ньому обмінно-кореляційна енергія є просто інтегралом по всьому простору від обмінно-кореляційної густини енергії, яка в кожній точці дорівнює обмінно-кореляційній енергії електронного газу з тією ж густиною:

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})). \quad (1.32)$$

Для неполяризованих систем LDA може бути отримане простою заміною $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$.

Отже, єдина інформація, яка потрібна, це густина енергії однорідного електронного газу як функціонал густини. Обмінна енергія може бути записана в простій аналітичній формі:

$$\epsilon_X^\sigma = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3}. \quad (1.33)$$

Кореляційна енергія була порахована з великою точністю методами Монте-

Карло [21]. Варто зауважити, що наближення локальної густини слідує з локальності обмінно-кореляційної дірки. На практиці, метод LSDA добре зарекомендував себе і для сильно неоднорідних систем.

Успіх LSDA призвів до розширення цього методу до різних узагальнено-градієнтних наближень (GGA), які зараз дуже активно використовуються у твердотільних обчислених.

Перший крок, який відрізняє GGA від LSDA, це те, що енергія в GGA методі є функціоналом не тільки густини, а й модуля градієнта густини $|\nabla n^\sigma|$. Отримуємо, так зване, градієнто розширене наближення (GEA), яке в такому вигляді не дає суттєвих покращень до LSDA. Часто таке наближення приводить навіть до гірших результатів, оскільки градієнти в реальних матеріалах можуть бути значними.

Термін “узагальнено-градієнтне наближення” означає ще й набір методів, які дозволяють модифікувати поведінку при великих градієнтах таким чином, щоб зберегти бажані властивості функціоналу. Як показано в роботі [22], функціонал енергії зручно записати в загальній формі, як у виразі (1.32):

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &\equiv \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_X^{hom}(n) F_{XC}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots), \end{aligned} \quad (1.34)$$

де $\epsilon_X^{hom}(n)$ – обмінна енергія для неполяризованого газу, а F_{XC} – безрозмірна.

Можна показати, що для обмінної частини можна використовувати спін-неполяризований вираз $F_X(n, |\nabla n|)$. Природно працювати з обезрозміреними градієнтами, які можуть бути визначені як:

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n}, \quad (1.35)$$

де $k_F = 3(42\pi/3)^{1/3}r_s^{-1}$, r_s – середня відстань між електронами.

Доданки перших порядків для F_X були пораховані чисельно [22, 23]:

$$F_x = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (1.36)$$

Було запропоновано багато форм для $F_x(n, s)$, що можна проілюструвати найбільш поширеними формами Бека [24], Пердью і Ванга [25], Пердью, Бурка та Ензерхофа [26].

Знаходження F_c є значно складнішим завданням, і, загалом, немає загального принципу, за яким його обирають. Один із найбільш розповсюджених таких потенціалів $F_c^{PBE-GGA}$ представлений в роботі [26].

Для безпосереднього використання отриманих результатів необхідно знайти відповідний обмінно-кореляційний потенціал, який фігурує в (1.26). Для цього знайдемо варіацію від обмінно-кореляційної енергії методу GGA в першому порядку по δn :

$$\delta E_{XC}[n] = \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \left[\epsilon_{XC} + n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} + n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \nabla \right]_{\mathbf{r}, \sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma). \quad (1.37)$$

Вираз у квадратних дужках міг би бути визначений як потенціал V_{XC}^{σ} , але він не має локальної форми через останній доданок, який є диференційним оператором.

Тому є три підходи до визначення обмінно-кореляційного потенціалу. Перший з них – знайти локальний потенціал V_{XC}^{σ} інтегруванням частинами останнього доданку. Цей метод дає наступний вираз:

$$V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{XC} + n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} + \nabla \left(n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial \nabla n^{\sigma}} \right) \right]_{\mathbf{r}, \sigma}. \quad (1.38)$$

Цей метод є найбільш поширеним, хоча він і має недолік. Особливі вимоги

до густини та її похідної можуть призвести до проблем в обчисленнях, наприклад, біля ядра, або в інших частинах атома, де густина швидко змінюється, або є дуже малою.

Другий підхід полягає у використанні оператора (1.37) безпосередньо для модифікації рівнянь Кона-Шема. Цей підхід є більш стабільним в сенсі обчислень, але вимагає включення в рівняння Кона-Шема додаткового векторного оператора $\mathbf{V}_{XC} = n(\partial\epsilon_{XC}/\partial\nabla n)$, чим ускладнює обчислення.

Третій підхід стверджує, що E_{XC} є функцією лише густини. Але густина енергії залежить і від градієнта. Тому, коли шукаємо варіацію (1.37), отримуємо:

$$\begin{aligned}\delta E_{XC}[n] &= \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \left[\epsilon_{XC} + n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{r,\sigma} \delta n(\mathbf{r}, \sigma) \\ &+ \sum_{\sigma} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial\nabla n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r},\sigma} \frac{\delta\nabla n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}, \sigma).\end{aligned}\quad (1.39)$$

Такий підхід, зрештою, призведе до потенціалу, який позбавлений недоліків як першого, так і другого методів:

$$V_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}_m) = \left[\epsilon_{XC} + n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial n^{\sigma}} \right]_{\mathbf{r}_m, \sigma} + \sum_{m'} \left[n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial|\nabla n|} \frac{\nabla n}{|\nabla n|} \right]_{\mathbf{r}_{m'}, \sigma} \frac{\partial\nabla n(\mathbf{r}_{m'})}{\partial n(\mathbf{r}_m)}. \quad (1.40)$$

Це є великою перевагою, яка дає узгодженість енергії та потенціалу.

1.1.5. Метод псевдопотенціалу

Метод псевдопотенціалу використовується для опису взаємодії електронів з ядром. Для цього електрони діляться на дві категорії - валентні, які відповідають за взаємодію з іншими атомами, і решта електронів, які будемо називати основними. Суть методу псевдопотенціалу полягає в заміні задачі врахування взаємодії всіх електронів з ядром на задачу взаємодії тільки валентних електронів з іоном, який складається з ядра та основних електронів. Припускається, що в ході взаємодії змінюються стани лише валентних електронів. Псевдопотенціал може бути згенерований в ході обчислень окремих атомів і потім використаний для розрахунку властивостей валентних електронів в молекулах чи твердих тілах, оскільки, згідно з припущенням, основні електрони не зазнають змін. Поява першопринципних потенціалів, що зберігають норму, та ultrasoft потенціалів дає можливість проводити точні розрахунки, що є основою багатьох сучасних досліджень.

Потенціали, які згенеровані атомними розрахунками, називають першопринципними, бо вони не є результатами експериментів. Концепція збереження норми займає дуже важливу роль у розвитку першопринципних псевдопотенціалів. Вона допомагає спростити псевдопотенціали та зробити їх більш універсальними для різних систем. Псевдофункції, що зберігають норму $\psi^{PS}(\mathbf{r})$, є розв'язками модельних потенціалів, які вибрані для того, щоб представляти властивості валентних електронів. Умова нормування виглядає наступним чином:

$$\langle \psi_i^{\sigma,PS} | \psi_j^{\sigma',PS} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.41)$$

Тоді рівняння Кона-Шема мають таку ж форму, як в (1.24):

$$(H_{KS}^{\sigma,PS} - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^{\sigma,PS}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.42)$$

де $H_{KS}^{\sigma,PS}$ задається рівняннями (1.25, 1.26), а зовнішній потенціал задається псевдопотенціалом.

Насправді “хороший” псевдопотенціал має задовольняти наступні вимоги:

1. Для вибраної атомної конфігурації всі власні значення для повноелектронної задачі та для задачі в псевдопотенціалі збігаються.
2. Повноелектронні ψ_l і псевдохвильові функції валентних електронів ψ_l^{PS} співпадають за межами вибраного радіуса обрізки R_c .
3. Логарифмічна похідна $D_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr}(\ln \psi_l(\varepsilon, r))$ для повноелектронної та псевдохвильових функцій сходяться при $r = R_c$.
4. Інтегрований заряд всередині R_c має співпадати дляожної з хвильових функцій (умова збереження норми).
5. Перша похідна від $D_l(\varepsilon, r)$ по енергії співпадає дляожної з хвильових функцій при $r = R_c$.

Окремо проілюструємо четвертий пункт як один із найрезонансніших, який розділяє два найбільш поширені методи: псевдопотенціалів, що зберігають норму, та метод ultrasoft псевдопотенціалів. Всередині R_c хвильові функції не співпадають, але заряд має зберігатися:

$$Q_l = \int_0^{R_c} dr |\psi_l^{PS}(r)|^2 = \int_0^{R_c} dr |\psi_l(r)|^2. \quad (1.43)$$

Генерація псевдопотенціалу починається зі звичайного електрон-атомного обчислення. Кожен стан з квантовими числами l, m визначається незалежно. При цьому повний потенціал визначається самоузгоджено, враховуючи як визначені наближення для обміну і кореляцій, так і вибрану конфігурацію атома. Наступним кроком є визначення псевдопотенціалів $V_l(r)$ і псевдохвильових функцій $\psi_l^{PS} = r\phi_l^{PS}(r)$. Існують різні методи розрахунків, але в кожному випадку

спочатку знаходять повний екранований псевдопотенціал, який діє на валентні електрони в атомі. А потім знаходять неекранований потенціал, віднімаючи від основного потенціал Хартрі та обмінно-кореляційний потенціал:

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - V_{HXC}^{PS}(r), \quad (1.44)$$

де $V_{HXC}^{PS}(r) = V_H^{PS}(r) + V_{XC}^{PS}(r)$ визначений для валентних електронів на їхніх псевдоорбіталях.

Варто переписати вираз для псевдопотенціалу, розділивши локальну (незалежну від l) і нелокальну частини:

$$V_l(r) = V_{local}(r) + \delta V_l(r). \quad (1.45)$$

Оскільки для випадку $r > R_c$ повноелектронні орбіталі та псевдоорбіталі повинні співпадати, то $\delta V_l(r) = 0$ при $r > R_c$ і далекодіючий кулонівський потенціал є включеним у локальну частину. Нарешті, можна записати частково локальний потенціал, який буде локальним по радіальній координаті та нелокальним по кутових:

$$\hat{V}_{SL} = V_{local}(r) + \sum_{l,m} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}|. \quad (1.46)$$

В роботах [27–29] показано, що останній вираз можна записати в нелокальній, але зручнішій формі:

$$\hat{V}_{NL} = V_{local}(r) + \sum_{l,m} \left[\sum_{s,s'} B_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \right]_{l,m}, \quad (1.47)$$

де $|\beta_s\rangle$ і $\langle \beta_{s'}|$ – проекційні оператори на стани атома s , які є ненульовими лише в області $r < R_c$, а $B_{s,s'}$ – певна матриця, яка залежить від псевдопотенціалу.

Цей вираз дозволяє використати хвильову функцію, яка не зберігає норму

і дає початок принципово іншому методу псевдопотенціалу – ultrasoft, який має суттєві переваги, що описані після виведення основних спiввiдношень. Нехтування збереженням норми призводить до того, що заряд всерединi сферi не зберiгається (1.43), а значить:

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} dr \left(\phi_s^*(r) \phi_{s'}(r) - \tilde{\phi}_s^*(r) \tilde{\phi}_{s'}(r) \right). \quad (1.48)$$

Новий нелокальний потенцiал, який дiє на $\tilde{\psi}_s$, можна записати наступним чином:

$$\delta \hat{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle\langle\beta_{s'}|, \quad (1.49)$$

де

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \Delta Q_{s,s'}. \quad (1.50)$$

Для кожного стану атома s нескладно показати, що гладкi хвильовi функцiї $\tilde{\psi}_s$ є розв'язками узагальненої задачi на власнi значення:

$$\left[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S} \right] \tilde{\psi}_s = 0, \quad (1.51)$$

де

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta \hat{V}_{NL}^{US}, \quad (1.52)$$

а \hat{S} – оператор перекриття:

$$\hat{S} = \hat{\mathbf{1}} + \sum_{s,s'} Q_{s,s'} |\beta_s\rangle\langle\beta_{s'}|, \quad (1.53)$$

який вiдрiзняється вiд одиницi тiльки при $r < R_c$.

Перевагою використання такого пiдходу є той факт, що гладка функцiя $\tilde{\psi}_s$ може бути вибрана незалежно, з обов'язковим накладанням лише однiєї умови: $\tilde{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$. Це означає, що стає можливим використовувати радiус R_c

значно більший, ніж для псевдопотенціалів, що зберігають норму. При цьому достатню точність забезпечують функція $\Delta Q_{s,s'}$ і оператор перекриття \hat{S} . Збільшення радіуса призводить до зменшення розмірів у Фур'є просторі, а значить, до прискорення обчислень.

У розрахунках, які використовують ultrasoft потенціали, розв'язки є гладкими функціями $\tilde{\psi}_s$, для яких умова нормування описується:

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{S} | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (1.54)$$

Розв'язок знаходиться мінімізацією повної енергії:

$$E_{total} = \sum_i \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| |\tilde{\psi}_i \rangle + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{XC}[n], \quad (1.55)$$

що призводить до відомої задачі на власні значення (1.24), розв'язання якої не є складним. Для цього використовують ітераційні методи.

Методику проведення розрахунків, які використовують описаний вище першопринципний підхід з використанням методу функціоналу густини, буде описано в наступному розділі.

1.1.6. Основні принципи молекулярної динаміки

Молекулярна динаміка (МД) це метод комп'ютерного моделювання для аналізу фізичних рухів атомів і молекул. Моделюється взаємодія атомів (молекул) протягом певного періоду часу, даючи уявлення про динамічну еволюцію системи. У найбільш поширеній версії МД траєкторії атомів і молекул визначаються чисельним рішенням рівнянь руху Ньютона для системи взаємодіючих частинок, де сили між частинками та їхніми потенційними енергіями часто обчислюються за допомогою міжатомних потенціалів або силових полів молекулярної механіки. Метод застосовується здебільшого в хімічній фізиці, матеріа-

лознавстві та біофізиці.

Оскільки молекулярні системи зазвичай складаються з величезної кількості частинок, неможливо визначити властивості таких складних систем аналітично. Моделювання МД обходить цю проблему, використовуючи чисельні методи, хоча у випадку першопринципних потенціалів розрахунки однаково сильно обмежені за кількістю атомів.

Для систем, які підпорядковуються ергодичній гіпотезі, еволюція одного моделювання молекулярної динаміки може бути використана для визначення макроскопічних термодинамічних властивостей системи: середні часові показники ергодичної системи відповідають середнім значенням у мікроканонічному ансамблі.

Розрахунки методом молекулярної динаміки зазвичай проводять в межах певного термодинамічного ансамблю, наприклад мікроканонічного (NVE), канонічного (NVT), ізотермально-адіабатичного (NPT) або складніших узагальнених ансамблів. В даній роботі ми використовували NPT ансамбль.

Моделювання молекулярної динаміки вимагає визначення потенціалу або опису умов, за допомогою яких частинки при моделюванні будуть взаємодіяти. У хімії та біології це зазвичай називають силовим полем, а у матеріалознавстві – міжатомним потенціалом. Потенціали можуть бути визначені на багатьох рівнях фізичної точності, наприклад: емпіричні, напівемпіричні, першопринципні, гіbridні з використанням квантової механіки.

Принципова схема розрахунку методом молекулярної динаміки виглядає наступним чином:

1. Вибираються початкові положення атомів і, з огляду на температуру, випадковим чином розподіляються їхні швидкості.
2. За допомогою обраного наближення розраховуються сили, що діють на атоми.

3. Атоми зміщуються згідно з другим законом Ньютона, враховуючи швидкість атомів на попередній ітерації та сили, які були розраховані в пункті 2.
4. Пункти 2-3 ітеративно повторюються доки не буде досягнуто визначеної кількості ітерацій.

1.2. Методи розрахунку фононних спектрів твердих тіл

1.2.1. Динаміка кристалічної гратки

Оскільки рух ядер є повільним у порівнянні з рухом електронів, то зручно застосовувати адіабатичне наближення і знехтувати залежністю енергії електронів від швидкості ядер. Розглянемо систему з N атомів, де R_I – положення ядер, а M_I – маса ядер, $I \in 1..N$. Тоді рівняння руху ядер визначається повною енергією $E(R)$ системи ядер і електронів як функцією положення ядер.

Повний квантово-механічний опис руху ядер має проводитись згідно з рівнянням Шредінгера і є складною багаточастинковою задачею, яка важлива для легких атомів. Якщо рух ядер розглядається як задача класичної механіки, тоді проблема зводиться до розв'язку системи рівнянь:

$$M_I \frac{\partial^2 R_I}{\partial t^2} = F_I(R) = -\frac{\partial}{\partial R_I} E(R). \quad (1.56)$$

Всі ефекти від електронів містяться в силах і можуть бути розраховані з перших принципів.

Для стабільних твердих тіл при помірних температурах набагато більш інформативним є рівняння у вигляді залежності від зміщень з положення рівноваги та зовнішніх збуджень. Положення в рівновазі R^0 визначаються з умови:

$$F_I(R^0) = 0. \quad (1.57)$$

Такі властивості, як квантові нульові коливання, фонони, відгук на зовнішні збурення, визначаються вищими похідними, ніж сили:

$$C_{I,\alpha;J,\beta} = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{I,\alpha} \partial R_{J,\beta}}, C_{I,\alpha;J,\beta;K,\gamma} = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_{I,\alpha} \partial R_{J,\beta} \partial R_{K,\gamma}}, \dots, \quad (1.58)$$

де грецькі символи α, β, \dots позначають декартові координати.

Згідно з гармонічним наближенням вібраційні моди з частотою ω описуються зміщеннями:

$$u_I(t) = R_I(t) - R_I^0 \equiv u_I e^{i\omega t}. \quad (1.59)$$

Отже, система рівнянь (1.56) для кожного I перетворюється на:

$$-\omega^2 M_I u_{I,\alpha} = \sum_{J,\beta} C_{I,\alpha;J,\beta} u_{J,\beta}. \quad (1.60)$$

Повний розв'язок для всіх вібраційних станів є набором незалежних осциляторів, кожен з частотою ω , яка описується рівнянням:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{I,\alpha;J,\beta} - \omega^2 \right| = 0. \quad (1.61)$$

До власних векторів зміщень атомів в кристалічній гратці може бути застосована теорема Блоха, а саме:

$$u_{s,T_n} = e^{ikT_n} u_s(k), \quad (1.62)$$

де $u_{s,T_n} = R_s(T_n) - R_s^0(T_n)$, а s означає атом $1..S$ з комірки T_n . Підстановка теореми Блоха в рівняння (1.61) призводить до розділення рівнянь при різних k з частотами $\omega_{ik}, i = 1, .., 3S$, що називаються дисперсійними кривими, які є розв'язками $3S \times 3S$ рівняння:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} C_{s,\alpha;s',\alpha'} - \omega_{ik}^2 \right| = 0, \quad (1.63)$$

де

$$C_{s,\alpha;s',\alpha'} = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial u_{s,\alpha}(k) \partial u_{s',\alpha'}(k)}. \quad (1.64)$$

Оскільки вібраційні моди є незалежними, то квантування можна провести, як і для звичайного гармонічного осцилятора. При цьому фонони – це квантовані стани кожного осцилятора з енергією $\hbar\omega_{ik}$.

1.2.2. Метод заморожених фононів

Найпростішим підходом до вивчення фононів є розрахунок повної енергії та її похідних як функцій положень атомів. Він називається методом “заморожених фононів” і не вимагає додаткової теорії, окрім методів розрахунку електронної структури. Розрахувавши сили в достатній кількості деформованих кристалічних граток, можна знайти будь-які похідні від енергії вищих порядків наступним чином:

$$C_{I,\alpha;J,\beta} \approx -\frac{\Delta F_{I,\alpha}}{\Delta R_{J,\beta}}. \quad (1.65)$$

Перехідні метали – чудовий приклад, де електронні розрахунки за методом заморожених фононів дають хороші результати при розрахунках із хвильовими векторами k вздовж напрямків з високою симетрією.

1.2.3. Фонони і функції відгуку густини

Оскільки всі пружні константи є другими похідними від енергії, то вони можуть бути отримані, використовуючи теорію збурень другого порядку. В загальному випадку для збурення $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ і варіації по параметрах λ_i (де λ позначає зсув атома, деформації кристалічної гратки і т. ін.) маємо наступні співвідношення для похідних першого та другого порядку:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} &= \frac{\partial E_{II}}{\partial \lambda_i} + \int \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= \frac{\partial^2 E_{II}}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \int \frac{\partial^2 V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r}.\end{aligned}\quad (1.66)$$

Перше рівняння є теоремою Гельмана-Фейнмана і містить тільки збурення зовнішнього потенціалу. На відміну від першого рівняння, останній член другого рівняння містить $\partial n(r)/\partial \lambda_i$. Його можна записати в симетричній формі:

$$\int \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}{\partial \lambda_i} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \int \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}{\partial \lambda_i} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (1.67)$$

де χ – функція відгуку густини, яка може бути представлена як в r , так і в q просторі. З теорії функцій відгуку випливає, що χ можна виразити наступним чином:

$$\chi = \chi^0 [1 - \chi^0 K]^{-1}, \quad (1.68)$$

де

$$\chi_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}')} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} \sum_j \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (1.69)$$

а ядро:

$$K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{\delta V_{\text{int}}(\mathbf{q})}{\delta n(\mathbf{q}')} = \frac{4\pi}{q^2} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{q}) \delta n(\mathbf{q}')} \quad (1.70)$$

містить у собі кулонівську (перший доданок) і обмінно-кореляційну взаємодію (другий доданок).

Форма, яка є найбільш корисною для порівняння з методом теорії збурень функціоналу густини, може бути описана рівнянням:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=N+1}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_j | \Delta V_{\text{KS}} | \psi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (1.71)$$

Визначення дисперсійних кривих для фононів за допомогою функцій відгуку дуже корисне у випадку, коли функція відгуку може бути апроксимована у дуже простій формі. Наприклад, для сп-зв'язаних металів χ вибирається такою ж, як для гомогенного електронного газу.

Однак, цей підхід досить складний для розрахунків у загальному випадку. По-перше, розрахунки потрібно проводити в шестивимірному просторі (k, k') . По-друге, розрахунки вимагають сумування по зоні Брілюена по вільним і заповненим рівням аж до певної енергії, необхідної для збіжності алгоритму.

1.2.4. Теорія збурення функціоналу густини

Альтернативним і значно ефективнішим методом є теорія збурення функціоналу густини (DFPT). Замість того, щоб визначати відгук на всі можливі збурення, DFPT дозволяє розрахувати відгук тільки на певні збурення. Теорія може бути застосована до будь-якого порядку збурень, але основні ідеї можна побачити й у першому порядку.

Почнемо з основ теорії збурень. Зміна густини в першому порядку теорії збурень виглядає наступним чином:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 2 \operatorname{Re} \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.72)$$

де $\Delta \psi_i(\mathbf{r})$ визначається з рівняння:

$$(H_{\text{KS}} - \varepsilon_i) |\Delta \psi_i\rangle = - (\Delta V_{\text{KS}} - \Delta \varepsilon_i) |\psi_i\rangle, \quad (1.73)$$

де H_{KS} – незбурений гамільтоніан Кона-Шема, $\Delta \varepsilon_i = \langle \psi_i | \Delta V_{\text{KS}} | \psi_i \rangle$ – варіація першого порядку від власного значення Кона-Шема. Зміна в ефективному

потенціалі може бути подана у вигляді:

$$\begin{aligned}\Delta V_{KS}(\mathbf{r}) &= \Delta V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \frac{dV_{xc}(\mathbf{r})}{dn(\mathbf{r}')} \Delta n(\mathbf{r}') \\ &\equiv \Delta V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta n(\mathbf{r}').\end{aligned}\quad (1.74)$$

Ядро $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ важливе для формалізму функцій відгуку (1.70).

Співвідношення (1.71) можна отримати, якщо розкласти рівняння (1.73) по власних функціях рівняння Шредінгера 0-го порядку. Цей підхід, як було описано раніше, має певні недоліки.

Значно ефективніше для розрахунків розглядати (1.72-1.74) як самоузгоджені рівняння для Δn та ΔV_{KS} до лінійного порядку по ΔV_{ext} . Тут може виникнути проблема, що ліва частина рівняння (1.73) є сингулярною, оскільки оператор, для якого власним вектором є ψ_i , має нульове власне значення. Як показано в (1.71), відповідь на зовнішнє збурення залежить лише від компонент, які поєднують множину зайнятих станів з порожніми. Бажана корекція до заповнених орбіталей може бути отримана проекцією правої частини рівняння (1.73) на множину порожніх станів:

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) |\Delta\psi_i\rangle = -\hat{P}_{empty} \Delta V_{KS} |\psi_i\rangle, \quad (1.75)$$

де оператор проекції:

$$\hat{P}_{occ} = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i|; \hat{P}_{empty} = 1 - \hat{P}_{occ}. \quad (1.76)$$

На практиці це означає, що при розв'язуванні лінійної системи будь-яким методом, який вимагає ортогональність множини зайнятих станів, немає жодної проблеми з нульовими власними значеннями.

Базовий алгоритм DFPT складається з розв'язування системи лінійних рівнянь (1.75) для $\Delta\psi_i$, враховуючи (1.76) та (1.74). Оскільки Δn є функцією від заповнених $\Delta\psi_i$, то це формує систему самоузгоджених рівнянь. Протягом іте-

рації може бути застосований будь-який із ітеративних методів розрахунку електронної густини.

1.3. Методи опису структури сплавів

1.3.1. Метод прямого вибору

Комірка бінарного сплаву $A_{1-x}B_x$, яка містить N вузлів, може знаходитись в 2^N можливих атомних конфігураціях σ . Кожна з конфігурацій має певні фізичні властивості (повну енергію, густину станів, заборонену зону і т.д.). Вимірювана властивість $\langle E \rangle$ є середнім значенням по ансамблю з усіх конфігурацій σ :

$$\langle E \rangle = \sum_{\sigma}^{2^N} \rho(\sigma) E(\sigma), \quad (1.77)$$

де матриця густини $\rho(\sigma)$ показує ймовірність знаходження конфігурації σ в ансамблі систем. Очевидна складність з теоріями, які базуються на рівнянні (1.77), полягає у необхідності розрахунків для кожної з великої кількості конфігурацій. Це можна обійти двома способами: або використовувати менший набір конфігурацій, репрезентативних для цієї структури, які можна знайти, наприклад, за допомогою методу Монте-Карло; або використовувати одну конфігурацію досить великих розмірів. Однак першопринципні розрахунки можливі при $N \lesssim 100$, що є недостатньою кількістю N для єдиної структури.

1.3.2. Кластерний розклад

Замість того, щоб присвоювати властивість $E(\sigma)$ конфігурації σ , можна розділити кожну конфігурацію на її компоненти (“figures”) f і представити $E(\sigma)$ як суму властивостей ε_f кожної компоненти із множини $\{f\}$. Компонента визначається кількістю атомів у її вершинах k , відстанню між сусідами m та положенням в комірці l . Існує D_f еквівалентних компонент в кожному вузлі.

Говорячи термінами моделі Ізінга, ми присвоюємо кожному із вузлів ґратки спінову змінну \widehat{S}_i зі значенням -1 , якщо вершина зайнята атомом А, або $+1$, якщо вона зайнята атомом В. Означимо добуток спінових змінних для компоненти f як $\Pi_f(l, \sigma)$. Тоді середній добуток спінів компоненти f по ґратці можна описати наступним співвідношенням:

$$\overline{\Pi}_f(\sigma) = \frac{1}{ND_f} \sum_l \Pi_f(l, \sigma). \quad (1.78)$$

Набір $\{\overline{\Pi}_f(\sigma)\}$ дає компактний шлях для того, щоб характеризувати структуру σ . Розділ конфігурації на компоненти дозволяє створити таку ж ієархію і для вимірюваних властивостей. Якщо $\varepsilon_f(l)$ позначає внесок компоненти f в положенні l у фізичну властивість E , то фізична величина E для конфігурації σ може бути визначена зі співвідношення:

$$E(\sigma) = \sum_{f,l} \Pi_f(l, \sigma) \varepsilon_f(l). \quad (1.79)$$

Оскільки $\{\Pi_f(l)\}$ формує повний набір ортогональних функцій:

$$\sum_{\sigma} \Pi_f(l, \sigma) \Pi_{f'}(l', \sigma) = 2^N \delta_{f,f'}, \delta_{l,l'}, \quad (1.80)$$

то ефективна фізична властивість компоненти може бути отримана у вигляді:

$$\varepsilon_f(l) = 2^{-N} \sum_{\sigma}^{2^N} \Pi_f(l, \sigma) E(\sigma). \quad (1.81)$$

З рівняння (1.81) випливає, що $\varepsilon_f = \varepsilon_f(l)$, тобто не залежить від l . Таким чином, рівняння (1.79) можна записати у вигляді:

$$E(\sigma) = N \sum_f D_f \overline{\Pi}_f(\sigma) \varepsilon_f. \quad (1.82)$$

Тоді середнє значення по ансамблю буде відповідно визначатись співвідно-

шенням:

$$\langle E \rangle = N \sum_f D_f \langle \bar{\Pi}_f \rangle \varepsilon_f. \quad (1.83)$$

Для ідеально невпорядкованого нескінченного сплаву (R) кореляційні функції є відомими:

$$\bar{\Pi}_{k,m}(R) = \langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle_R = (2x - 1)^k. \quad (1.84)$$

Таким чином, першопочаткову проблему пошуку $E(\sigma)$ для 2^N станів було спрощено до пошуку ефективних властивостей ε_f і сумування по всім типам компонент f . На практиці цей метод вимагає, щоб фізична величина E швидко сходилась, тобто, щоб можна було враховувати тільки кілька доданків в розкладі, що загалом не є справедливо для кристалічної гратки.

1.3.3. Репрезентативні структури

Простий спосіб для того, щоб симулювати властивості твердого розчину, використовуючи єдину суперкомірку, полягає в тому, що потрібно згенерувати набір структур з досить значним N , де атоми А та В займають випадкові положення у вузлах гратки. Потім з них потрібно знайти конфігурацію, яка буде репрезентативною структурою. Насправді для $x = 1/2$ середнє $\langle \bar{\Pi}_{k,m}(N) \rangle$ по великому набору структур близьке до нуля, як і має бути для ідеального невпорядкованого сплаву (1.84). Але розрахунки вказують на те, що відхилення від середнього для кожної конфігурації досить значні. Це означає, що єдина конфігурація, яку виберемо з цього ансамблю, може містити помилки.

1.3.4. Спеціальні квазі-випадкові структури SQS

Замість того, щоб намагатися досягти $\{\bar{\Pi}_{k,m}(R)\}$ із статистичних міркувань, метод SQS пропонує сформувати єдину спеціальну N -атомну періодичну

структурою, чиї кореляційні функції $\bar{\Pi}_{k,m}(s)$ найкраще співпадають із середнім по ансамблю $\langle \bar{\Pi}_{k,m} \rangle$ невпорядкованого сплаву (1.83). Кластерний розклад показує, що похибка у передбаченні фізичної властивості $E(\sigma = s)$ певною структурою може бути описана у вигляді ієрархії компонент:

$$\langle E \rangle - E(s) = \sum_{k,m} D_{k,m} [(2x - 1)^k - \bar{\Pi}_{k,m}(s)] \varepsilon_{k,m}, \quad (1.85)$$

де штрих означає виключення із суми $k = 0, 1$ компонент, які є спільними для невпорядкованої та вибраної структур. Внесок $\varepsilon_{k,m}$ повинен зменшуватись зі збільшенням розмірів компоненти. Дійсно, для невпорядкованих структур фізична властивість E в точці R в першу чергу залежить від найближчих сусідів. Вплив більш дальніх сусідів падає експоненційно в залежності від відстані до них. Тому логічно вибирати положення атомів А та В для SQS структури s ієрархічно, в першу чергу вимагаючи мінімізації помилок для більших сусідів.

Тобто для пошуку SQS структури потрібно знайти такий набір $\{\bar{\Pi}_{k,m}(s)\}$, який мінімізує похибку (1.85), а потім знайти таку структуру s , яка задовільнятиме знайдені $\{\bar{\Pi}_{k,m}(s)\}$.

1.4. Методика розрахунків

В роботі проводились скалярно-релятивіські обчислення зонної структури для обраних суперкомірок, використовуючи Quantum ESPRESSO код [30], побудований на методі функціоналу густини. Першопринципні розрахунки з періодичними крайовими умовами були виконані з використанням наближення GGA для обмінно-кореляційної енергії та потенціалу, розвинуте Пердью, Бурком і Ернзерхом (PBE) [26]. Ultrasoft псевдопотенціал був використаний для опису електрон-іонної взаємодії [28]. Для пришвидшення збіжності кожне власне значення було розмите Гаусіаном з шириною 0.272 еВ. Інтегрування в зоні Брілюена було проведено з використанням сіток спеціальних k -точок, визначене-

них за допомогою схеми Монхорста-Пака (М-П) [31]. Типова енергія обрізки становила $E_{cut} = 516.8$ eV/(формульна одиниця).

Всі початкові структури були оптимізовані одночасною релаксацією базових векторів суперкомірки й атомних положень в ній, використовуючи алгоритм Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [32]. Релаксація суперкомірки та атомних координат вважалась завершеною тоді, коли атомні сили ставали меншими, ніж 1 mRy/Bohr. Водночас тиски були менші, ніж 0.05 GPa, і повна енергія під час оптимізації структури змінювалась не більше, ніж на 10^{-6} Ry.

Зазначені параметри розрахунків з використанням Quantum ESPRESSO коду є типовими для всіх систем, розглянутих в даній роботі. В кожному розділі при розрахунках певних матеріалів відмінні від цих значень параметри будуть вказані окремо.

Фононну густину станів (PHDOS) розраховували методом тетраедрів, який є частиною пакету Quantum ESPRESSO, використовуючи DFPT [33]. Для більших структур з кількістю атомів $N_a > 20$ метод DFPT працює дуже повільно, тому замість нього застосовували пакет Phonopy, розрахунки в якому базуються на наближенні замороженого фонона. Для систем, у яких використовували Phonopy, також проводили розрахунки за допомогою DFPT для простих комірок крайових компонент і порівнювали отримані обома методами результати, щоб гарантувати правильність розрахунків щільності фононних станів.

Для обчислення електронної щільності станів (DOS) був використаний метод тетраедра, реалізований у коді Quantum ESPRESSO.

Пружні модулі були пораховані з перших принципів, використовуючи пакет Elastic [34]. Твердість за Віккерсом оцінювали за допомогою трьох різних емпіричних моделей [35–37]. Отримавши значення пружних констант, ми обчислили температуру Дебая згідно з підходом, представленим в [38, 39].

Залежність механічних напруг від деформацій розтягу була обчислена внаслідок розтягування суперкомірок вздовж осі z [(001)-напрямок] зі зростаючим

кроком, фіксуючи вектор **c** та релаксуючи вектори **a**, **b** і положення атомів у суперкомірці. Залежність механічних напруг від деформацій зсуву ((001)[100]-напрямок) була визначена наступним чином: спочатку проводився зсув зі зростаючим кроком, а потім атомні положення і вектори суперкомірки релаксували зі збереженням кутів між векторами. Для обох випадків деформацій структурні параметри з попереднього кроku використовувались для знаходження зміщень атомів на наступному кроці.

3D-поверхні для пружних модулів розраховували за процедурою на основі обертання матриці жорсткості [40].

2. Структура та властивості $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, $Ti_{1-x}Zr_xB_2$

2.1. Огляд літератури

Дибориди титану TiB_2 та цирконію ZrB_2 (просторова група $P6/mmm$ № 191) добре відомі як матеріали з високими значеннями температури плавлення, твердості, хімічної інертності та стійкості до зношування [3, 4]. Ці матеріали часто застосовують для виготовлення захисної броні, різальних інструментів, зносостійких покривів. Катоди із TiB_2 використовуються для електрохімічного очищення оксиду алюмінію до чистого металу [41]. Диборид ніобію NbB_2 частково поступається дибориду титану TiB_2 за деякими механічними властивостями, але має ряд інших переваг. Наприклад, додавання ніобію як легувальної добавки до дибориду титану призводить до покращення високотемпературного захисту від окислення [42].

Попри те, що окрім TiB_2 , ZrB_2 та NbB_2 вивчені детально [43–45], дослідження їх твердих розчинів знаходиться на початковій стадії. Нами не було знайдено жодної інформації про механічні чи електронні властивості сплавів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$, хоча факт утворення твердих розчинів для $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ був підтверджений як теоретично за допомогою першопринципних розрахунків [46], так і експериментально [47–49]. Авторами [46] було знайдено, що енергія змішування твердих розчинів досягає мінімального значення для еквіатомних концентрацій ($Ti_{0.5}Nb_{0.5}B_2$). Для системи $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ наявні експериментальні дослідження [50] вказують на те, що утворення твердих розчинів також можливе, але на відміну від $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ вони термодинамічно нестабільні.

Метою даного розділу є заповнення прогалини у вивчені властивостей твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ із застосуванням першопринципного підходу. Для деяких твердих розчинів, таких як TiN-TiC, пружні модулі і

твердість досягають максимальних значень не для крайніх компонент, а саме для сплавів [5, 6]. Ми припустили, що подібна ситуація може спостерігатись і в досліджуваних твердих розчинах, і додавання NbB_2 чи ZrB_2 до TiB_2 може покращувати його механічні властивості.

У цьому розділі представлені результати першопринципних розрахунків для твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$, а також обчислена повна енергія, електронна і фононна густина станів, пружні константи, твердість, ідеальна міцність для деформацій зсуву і розтягу, термодинамічні властивості в залежності від концентрацій.

2.2. Особливості розрахунків

Дибориди титану, цирконію та ніобію мають пошарову гексагональну структуру типу AlB_2 із просторовою групою $\text{P}6/\text{mmm}$ (№ 191). В елементарній комірці TiB_2 (рис. 2.1) атоми бору лежать у вершинах шестикутників, маючи найближчими сусідами інші три атоми бору в горизонтальній площині. Кожен з атомів титану має навколо себе дванадцять атомів бору, по шість у кожній із площин – над і під металічною площиною. Також кожен з атомів металу має шість найближчих сусідів з атомів титану. Чотири з них розташовані в тій же площині, що й сам атом, а ще два в інших площинах [51].

В цій главі для вивчення твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ було розглянуто 24-атомну ($2 \times 2 \times 2$) суперкомірку, побудовану з 3-атомних гексагональних комірок. Повна кількість усіх можливих просторових комбінацій, які були пораховані для $\text{Ti}_{8-n}\text{Nb}_n\text{B}_{16}$ ($n = 0-8$), становить 22. Для вивчення твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$ були згенеровані 24-атомні SQS суперкомірки для складів з $x = 0.25, 0.5$ і 0.75 . Використані параметри представлені в розділі 1.4. Параметри, що відрізнялися від вказаних раніше: $E_{cut} = 489.6$ eV, М-П сітка (4 4 4).

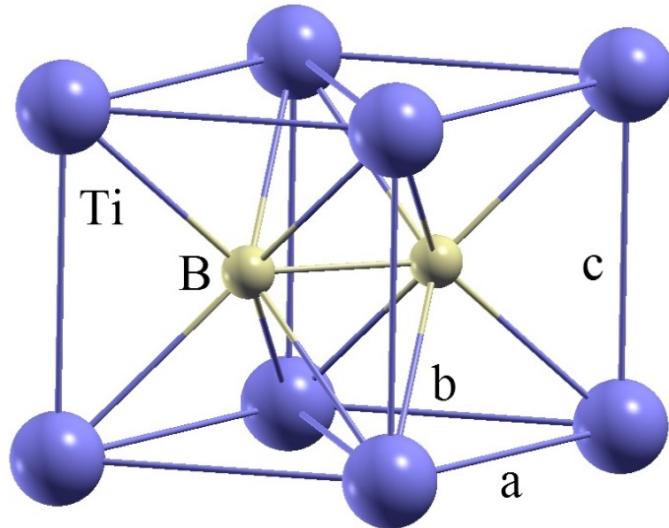


Рис. 2.1. Гексагональна елементарна комірка TiB_2 .

2.3. $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$

2.3.1. Енергія змішування та структурні параметри

Першим кроком у дослідженні твердих розчинів є релаксація обраних структур. В результаті цієї процедури було отримано структурні параметри як функцію складу твердих розчинів, які показані на рис. 2.2. Попри те, що об'єм суперкомірки змінюється лінійно, обидва параметри **a** і **c** порушують закон Вегарда. Дійсно, можна побачити, що параметр **a** знаходиться вище лінійної залежності, а параметр **c** – нижче. Це означає, що міжатомна взаємодія в **c**-напрямку є сильнішою, ніж в **a**- та **b**-напрямках.

Стабільність твердих розчинів для певної концентрації x визначається значенням енергії змішування:

$$E_{mix}(x) = E_T(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2) - xE_T(\text{NbB}_2) - (1 - x)E_T(\text{TiB}_2), \quad (2.1)$$

де E_T є повною енергією твердих розчинів дибориду титану і дибориду ніобію відповідно.

На рис. 2.3 представлена результати розрахунків енергії змішування як

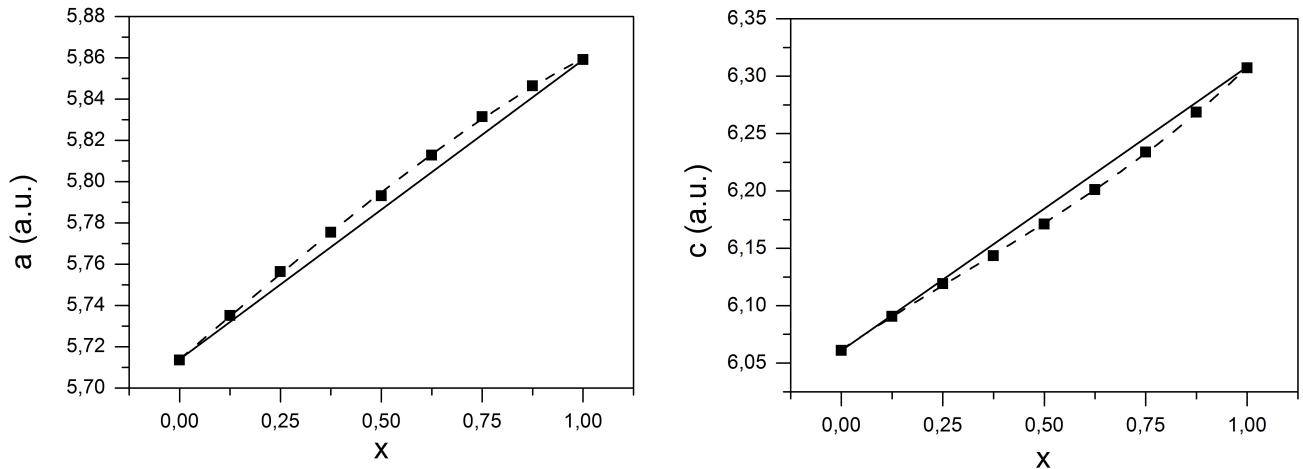


Рис. 2.2. Залежність структурних параметрів твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ від їхнього складу.

функції складу твердих розчинів. Видно, що енергія змішування від'ємна для всіх концентрацій, а отже, утворення твердих розчинів є вигідним для даних сплавів. Апроксимація поліномом чітко вказує, що мінімум енергії змішування знаходиться при $x = 0.43$.

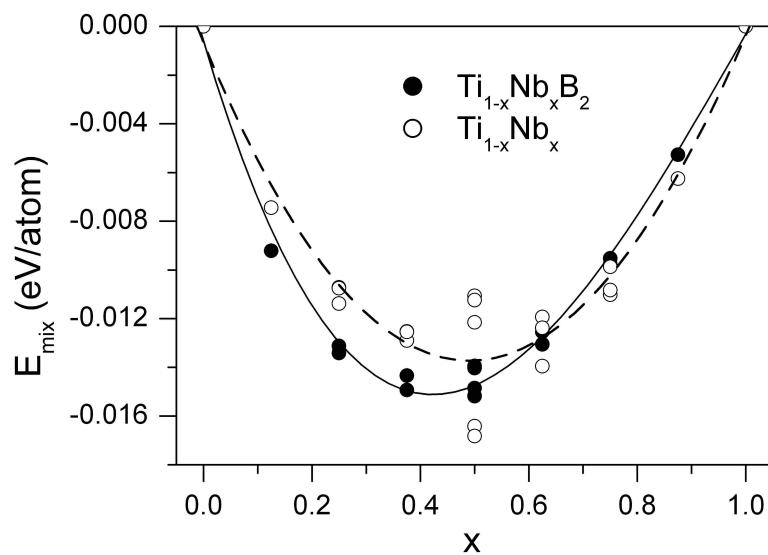


Рис. 2.3. Вільна енергія Гіббса змішування твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ і гіпотетичного $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x$ в залежності від їхнього складу. Побудовані лінії є результатом апроксимації поліномом.

Щоб показати важливий внесок Ме-Ме взаємодії у стабілізацію твердих розчинів, були проведені аналогічні розрахунки енергії змішування для уяв-

них систем, в яких металічні атоми було зафіковано, а атоми бору вилучено. Енергія змішування таких гіпотетичних систем $Ti_{1-x}Nb_x$ показана на рис. 2.3 пунктирною лінією. Бачимо, що вона є від'ємною для всіх x , а це означає, що Ме-Ме взаємодія призводить до змінення міжатомного зв'язування. Мінімум енергії змішування попадає в точку $x = 0.5$. Варто зазначити, що при $x = 0.5$ енергія змішування для уявної системи розділяється на дві підгрупи залежно від обраної просторової конфігурації. Підгрупа, енергія якої знаходиться нижче, а значить, такі просторові конфігурації є більш вигідними, особлива тим, що містить рівну кількість атомів Ti і Nb у кожній із металічних площин. Це вказує на те, що зв'язки Ti-Nb сильніше себе проявляють в металічних площинах і менш ефективно між площинами, що можна пояснити меншим значенням параметра **a** в порівнянні з параметром **c**.

Нами була обчислена ентальпія утворення (H^f) твердих розчинів з гексагонального Ti (просторова група № 194), кубічного Nb (просторова група № 229) та ромбоедричного αB_{12} (просторова група 166). Ентальпія обчислювалась за формулою:

$$H^f(x) = E_T(Ti_{1-x}Nb_xB_2) - (1 - x)E_T(Ti) - xE_T(Nb) - 2E_T(\alpha B_{12}).$$

Пораховані значення ентальпії утворення для TiB_2 та NdB_2 становлять -1.063 eV/atom та -0.718 eV/atom відповідно. Для порівняння, експериментальні значення по вимірюванню ентальпії утворення показують значення -1.129 eV/atom для TiB_2 та -0.87 eV/atom для NdB_2 [52]. Ці значення добре корелюють з нашими даними та іншими теоретичними результатами (1.083 eV/atom та 0.748 eV/atom для відповідних боридів, [46]). Варто зазначити, що кінцеві значення ентальпії формування суттєво залежать від структурної модифікації бору, яка використовується для розрахунків. Наприклад, для TiB_2 отримані значення H^f коливаються в межах 1.071–1.167 eV/atom [53].

2.3.2. Електронні спектри

Наступним кроком у вивченні властивостей твердих тіл є вивчення їхніх електронних властивостей. З одного боку, їх дослідження дає можливість детальніше вивчити механізми взаємодії в кристалах і пояснити вигідність утворення твердих розчинів, а з іншого – передбачити залежність певних фізичних характеристик від складу сплавів. Обчислені в роботі густини електронних станів представлені на рис. 2.4. Локальні DOS показані на рис. 2.5. Електронні спектри можуть бути розділені на чотири основних зони, які на графіках позначені римськими цифрами. Перша зона складається з B-2s та Me-3d орбіталей. Гіbridні зв'язки Me-3d і B-2p, що знаходяться нижче рівня Фермі, формують область II. Безпосередньо перед самим мінімумом густини електронних станів знаходиться область III, утворена Me-3d орбіталями, і, нарешті, область IV, яка знаходиться вище області Фермі, яка в основному складається з Me-3d і, меншою мірою, з B-2p станів.

Густина станів на рівні Фермі $N(E_F)$ суттєво змінюється, рухаючись від TiB_2 до NbB_2 . Для TiB_2 рівень Фермі знаходиться точно в мінімумі густини електронних станів, а для NbB_2 він сильно зсунутий в область IV. Для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ залежність густини електронних станів на рівні Фермі від складу не є лінійною (рис. 2.6). Значення $N(E_F, x)$ швидко зростає при $x < 0.25$, а потім при $0.25 < x < 0.6$ воно майже не залежить від x і надалі лінійно зростає при $x > 0.6$. Така складна залежність $N(E_F, x)$ спричинена особливостями поведінки DOS для TiB_2 одразу над рівнем Фермі. Тому ми припускаємо, що властивості, які споріднені з $N(E_F)$ (електронна теплоємність, провідність, надпровідність та ін.), будуть нелінійно залежати від складу твердих розчинів.

Для того, щоб дослідити внутрішню структуру твердих розчинів, було знайдено парціальні щільності електронних станів для кожної із валентних орбіタルей. Використовуючи їх, можна обчислити заряди на кожному з атомів для

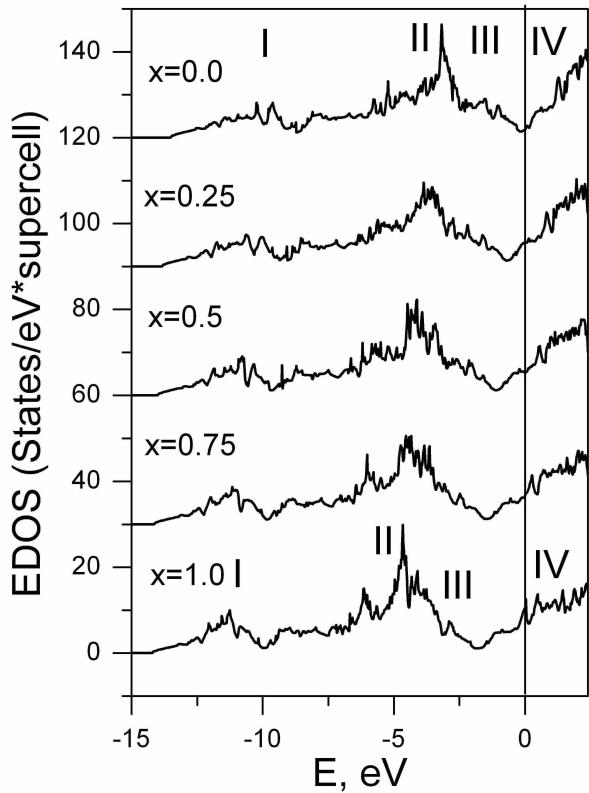


Рис. 2.4. Густіна електронних станів для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$. Вертикальна лінія відповідає енергії Фермі (E_F).

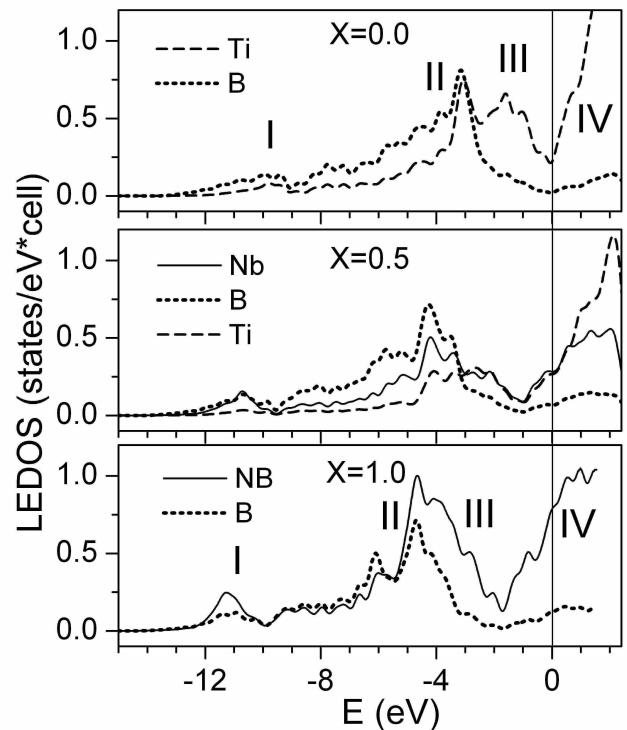


Рис. 2.5. Локальна густіна електронних станів для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$. Вертикальна лінія відповідає енергії Фермі (E_F).

різних складів. Наприклад, отримано, що при $x = 0.5$ парціальний заряд атомів Ti, Nb та B становить відповідно 1.28e, -0.01e та -0.31e. Важливо, що атоми Nb залишаються майже нейтральними, а атоми титану набувають заряду. Це може свідчити про те, що в процесі перерозподілу електронної густини вона зміщується від атомів Ti до Nb. На рис. 2.7 показано відношення парціального заряду p_z орбіталі атома бору до суми $p_x + p_y$. На цій залежності бачимо особливість точки $x = 0.5$. В ній залежність суттєво відрізняється від лінійної і показує збільшення заряду на p_z орбіталі атома бору, яка бере участь у зв'язках Me-B. Це призводить до посилення зв'язків між площинами Me-B і змінення досліджуваних твердих розчинів у z-напрямку. Останнє твердження корелює із залежностями структурних параметрів від складу сплавів (див. рис. 2.2), що підтверджує правильність зроблених висновків.

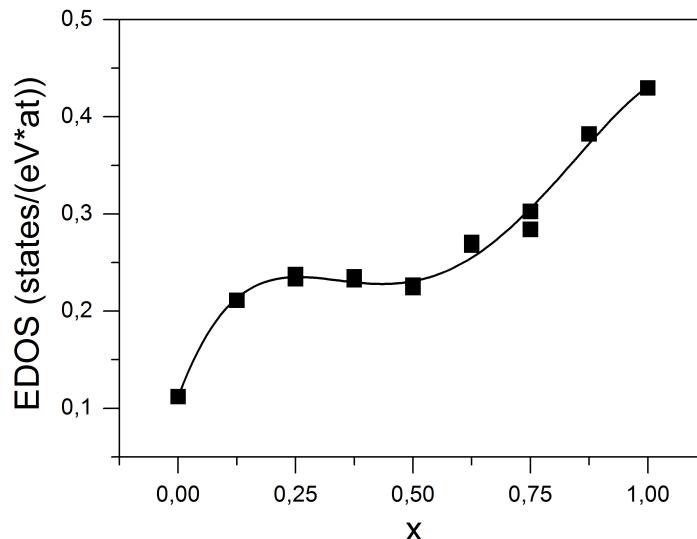


Рис. 2.6. Густота електронних станів на рівні Фермі для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$.

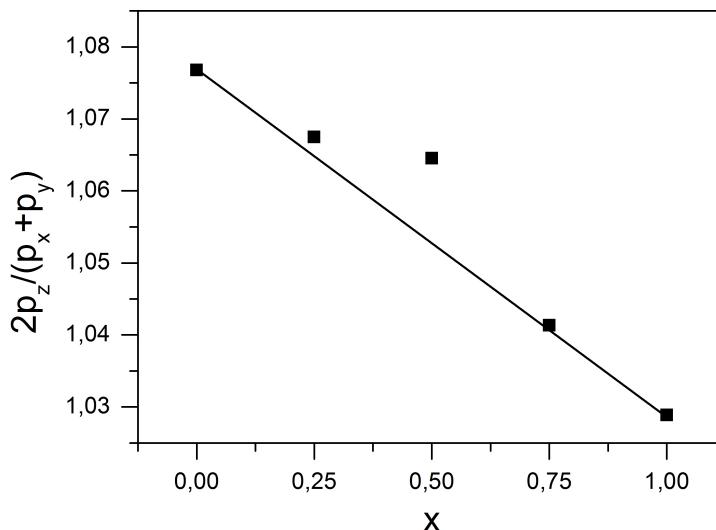


Рис. 2.7. Відношення парціального заряду p_z орбіталі атома бору до суми $p_x + p_y$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$.

2.3.3. Пружні модулі та механічні властивості

В даній роботі було обчислено пружні модулі (B , G , E) та оцінена твердість за Вікерсом (H_v) згідно з наближенням [35]. В табл. 2.1 представлена порівняння розрахунків, проведених в даній роботі, з іншими доступними в літературі даними. Видно, що отримані значення добре корелують з іншими як теоретичними, так і експериментальними.

чними, так і експериментальними роботами для крайових компонент, а значить механічні властивості проміжних сполук можна вважати визначеними з достатньою точністю.

Таблиця 2.1. Пружні модулі для TiB_2 та NbB_2

Phase	Reference	B, GPa	G, GPa	E, GPa	B/G
TiB_2	Present	257	263	588	0.98
	DFT-LCAO [54]	254.2	259.7	586.85	0.98
	DFT-PBE [55]	253	268	594	0.94
	DFT-PBE [56]	254.7	263.7	582.2	0.97
	Exp1 [41]	240	255	565	0.94
	Exp2 [57]	247.5	264.3	584.7	0.94
	Exp4 [43]	244	262	579	0.93
NbB_2	Present	282	226	535	1.25
	DFT-PBE [58]	292	212	512	1.38

Залежність вищезазначених величин, а також відношення B/G та ідеальної міцності на зсув (σ_s) від складу досліджуваних розчинів представлена на рис. 2.8. Для досліджуваних твердих розчинів показано, що обчислений об'ємний модуль зростає, а значення G , E , H_v лінійно спадають при збільшенні x . Екстремальної поведінки цих величин в залежності від складу твердих розчинів не було знайдено.

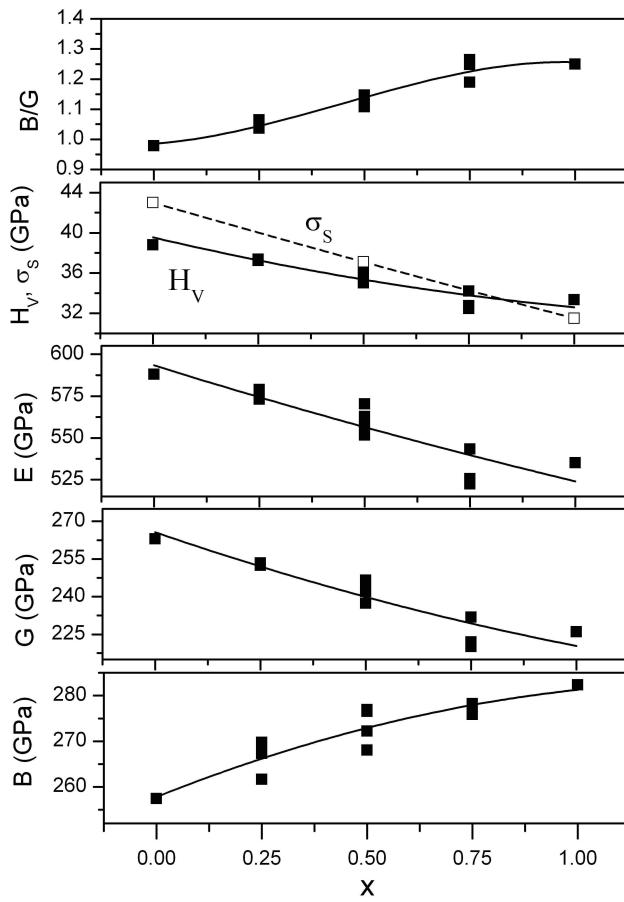


Рис. 2.8. Обчислені об'ємні модулі (В), пружні константи (G, Е), твердість за Віккерсом (H_v), відношення В/G та ідеальна міцність на зсув (σ_s) для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ (точки). Суцільні лінії є кубічною інтерполяцією отриманих результатів.

Для того, щоб описати вплив вмісту компонент на пластичність отриманих сплавів, було побудовано відношення об'ємного модуля до модуля зсуву B/G як функцію концентрації x (рис. 2.8). Як відомо з роботи [59], чим більше це відношення, тим більш пластичним є матеріал і, навпаки, чим менше - тим більш крихким. Критичне значення $B/G \approx 1.75$ розділяє пластичні і крихкі матеріали. Вказане відношення збільшується зі збільшенням x , але не досягає критичного значення. Отже, можемо зробити висновок, що пластичність твердих розчинів збільшується зі збільшенням вмісту Nb.

Просторові розподіли модуля Юнга і модуля зсуву, які були отримані за

допомогою поворотів матриці жорсткості, показані на рис. 2.9. Бачимо, що їхня форма практично однакова для всіх представлених концентрацій, а абсолютні значення зменшуються від TiB_2 до NbB_2 , що збігається з результатами, представленими на рис. 2.8.

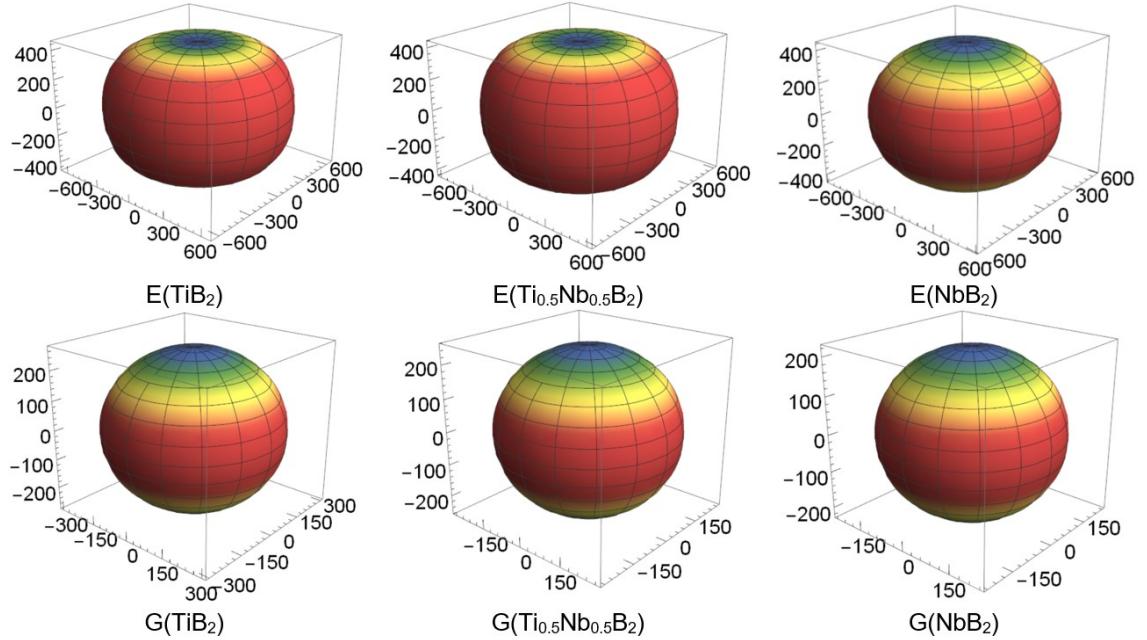


Рис. 2.9. Просторовий розподіл модуля Юнга і модуля зсуву для твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ при $x = 0, 0.5, 1$.

Також ми обчислили залежність механічних напруг від деформацій розтягу і зсуву. Відповідні залежності представлені на рис. 2.10. Обчислені ідеальні міцності на розтяг для проміжних матеріалів є нижчими, ніж для TiB_2 (62.0 GPa) та NbB_2 (64.6 GPa). Ідеальна міцність на зсув (σ_s) для $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ становить відповідно 43.0 GPa ($x = 0.0$), 37.1 GPa ($x = 0.5$) та 31.5 GPa ($x = 1.0$). Показано, що ця величина зменшується лінійно при переході від TiB_2 до NbB_2 і достатньо добре узгоджуються з обчисленими твердостями за Віккерсом, як показано на рис. 2.8. Це означає, що наближене визначення міцності за Віккерсом із пружних модулів є задовільним методом для даної системи.

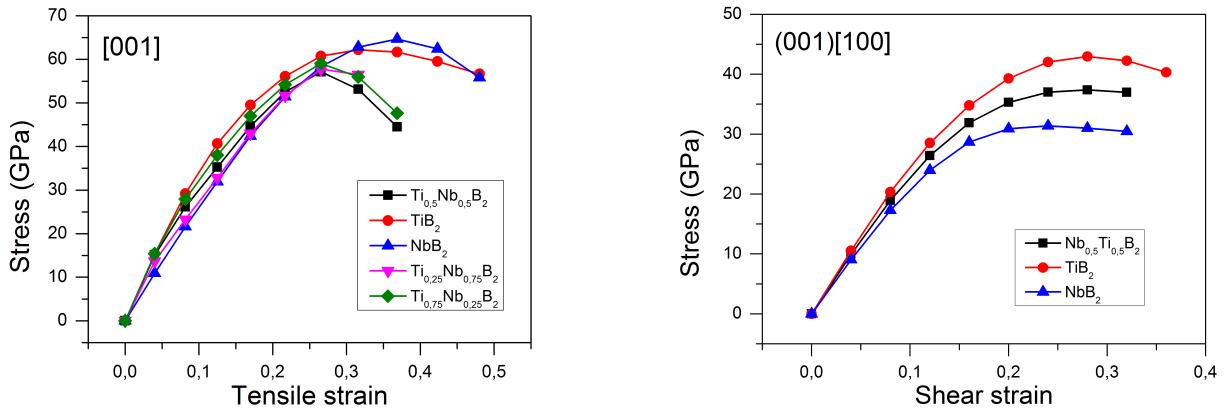


Рис. 2.10. Залежність механічної напруги від деформації розтягу і зсуву.

2.3.4. Фононні спектри і термодинамічні властивості

Використовуючи теорію збурень функціонала густини, в даній роботі були пораховані фононні спектри для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ (рис. 2.11). Okрім густин фононних станів, на рисунку представлені ще й зважені середні густини фононних станів крайових концентрацій:

$$g_{av}(x) = (1 - x)g_{TiB_2} + xg_{NbB_2},$$

де g – густина фононних станів.

Варто зазначити, що фононні спектри для сплавів не збігаються з середньозваженими спектрами та зміщені в бік менших значень частоти ω щодо цих спектрів. Відомо, що густина фононних станів при нижчих значеннях ω створює більший негативний внесок в коливальну вільну енергію, ніж при вищих значеннях ω . І саме це пояснює, чому тверді розчини будуть змінюватися з підвищеннем температури.

Фононні спектри дають можливість визначити термодинамічні властивості системи. Як описано в роботі [60], вільна енергія Гельмгольца може бути обчислена наступним чином:

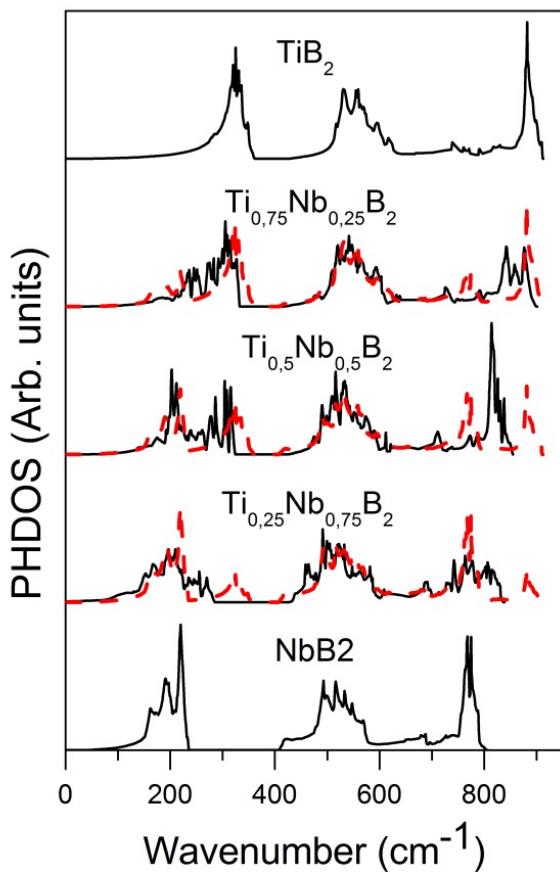


Рис. 2.11. Густина фононних станів (PHDOS) для сплавів в залежності від частоти. Пунктирними лініями показано зважене середнє крайових концентрацій.

$$F(T) = 3kT \int d\omega \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar}{2kT} \right) \right] g(\omega),$$

а внутрішня енергія E , теплоємність при постійному об'ємі C_v і ентропія S не складно виражаються з вільної енергії:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V; S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Знаючи вільну енергію, ми можемо модифікувати та знайти температурну залежність енергії Гіббса змішування для твердих розчинів:

$$G_{mix}(x, T) = E_{mix}(x) + E_{conf}(x, T) + E_{ph}(x, T),$$

де E_{mix} визначена в (2.1). Конфігураційна складова:

$$E_{conf}(x, T) = \frac{1}{3}RT(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)),$$

а $E_{ph}(x, T)$ є енергією змішування коливальної вільної енергії і визначається аналогічно до (2.1).

На рис. 2.12 представлена залежність енергії Гіббса змішування для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ при температурах 0, 500, 1000, 1500 і 2000 К. Із залежностей видно, що мінімум цієї енергії зміщується до $x = 0.62$ при збільшенні температури до 2000 К. Це свідчить про те, що з підвищенням температури будуть змінюватись сплави, збагачені ніобієм.

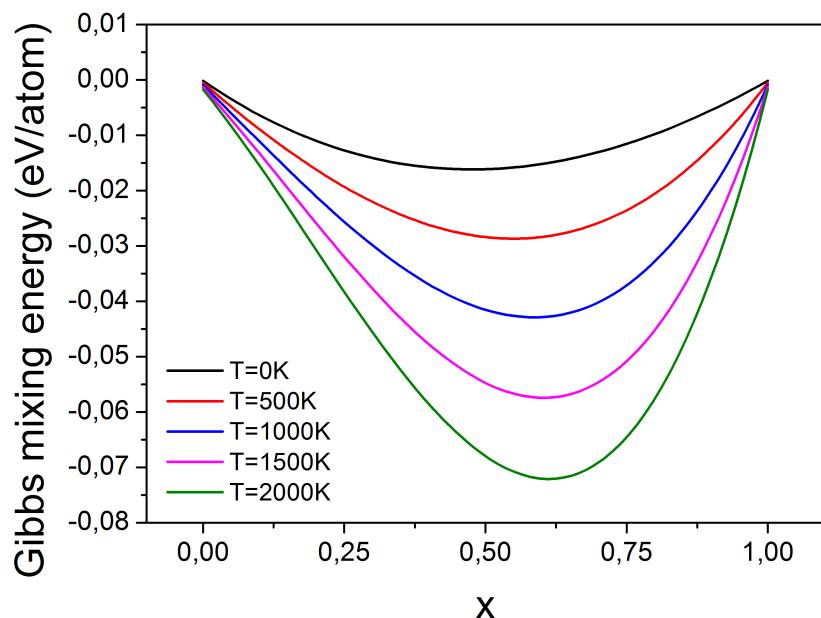


Рис. 2.12. Енергія Гіббса змішування для твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ в залежності від складу і температури.

На рис. 2.13 показані залежності теплоємності твердих розчинів від температури. Видно, що теплоємність для сплавів знаходиться в межах теплоємно-

стей для граничних складів. Подібна закономірність спостерігалась і для інших термодинамічних величин (вказані залежності в даній роботі не наводимо). Отже, досліджувані сплави не демонструватимуть аномальної поведінки термодинамічних властивостей зі зміною складу твердих розчинів.

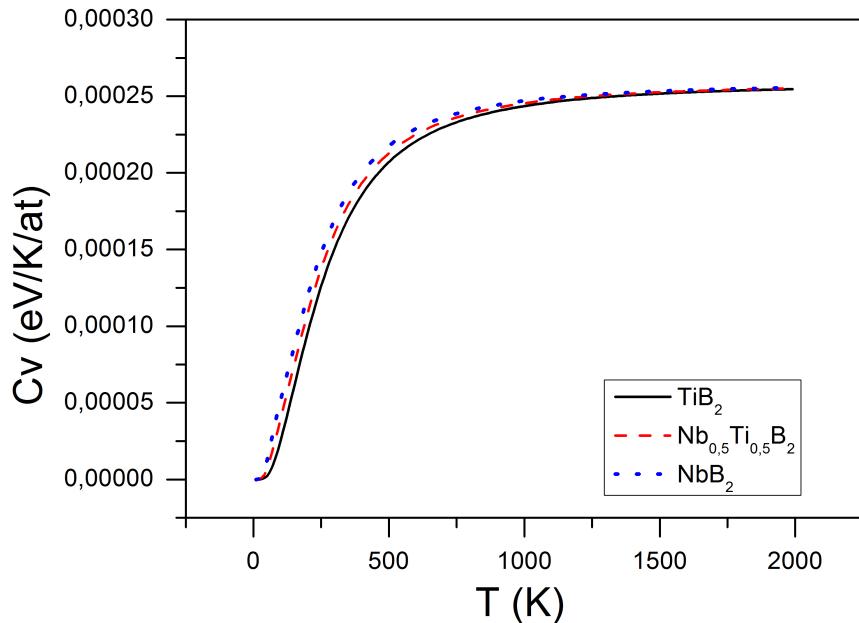


Рис. 2.13. Залежність теплоємності сплавів від температури.

Порівняння розрахованих нами значень для теплоємності TiB_2 з експериментальними даними [61] показане на рис. 2.14. Видно, що криві достатньо точно збігаються, що свідчить про коректність розрахунків фононних спектрів, і відповідно, термодинамічних характеристик сплавів.

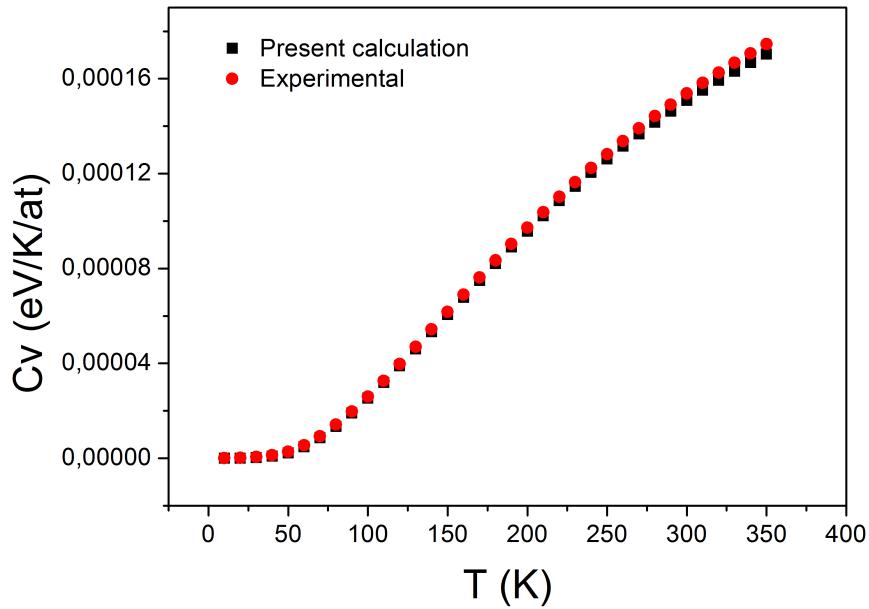


Рис. 2.14. Залежність теплоємності TiB_2 від температури у порівнянні з експериментальними даними [61].

2.4. $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$

2.4.1. Енергія змішування та структурні параметри

Згідно з описаною вище процедурою, внаслідок релаксації обраних структур було отримано структурні параметри та енергію змішування як функцію складу твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$. Енергія змішування визначається рівнянням 2.1. Результати розрахунків, а також наявні експериментальні дані показані на рис. 2.15. Видно, що структурні параметри **a** та **c** мають позитивне відхилення від закону Вегарда. На відміну від $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$ енергія змішування твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$ має позитивне відхилення від закону Вегарда, що свідчить про нестабільність $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$. В табл. 2.2 наведені значення параметрів **a** та **c** для TiB_2 та ZrB_2 . Видно, що отримані результати добре узгоджуються з наявними експериментальними значеннями.

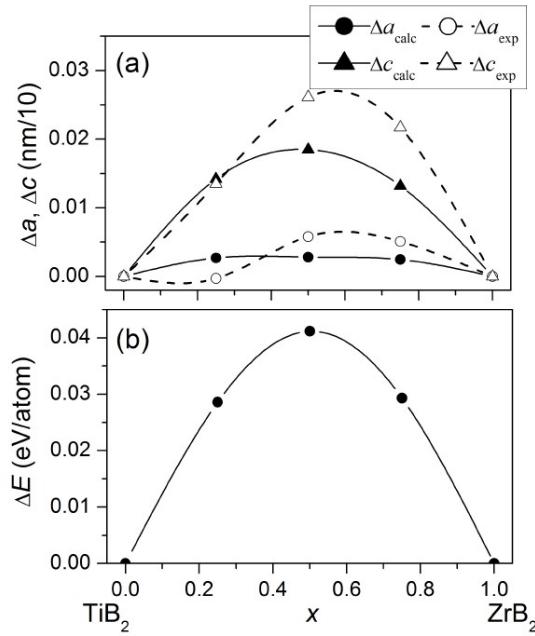


Рис. 2.15. Залежність відхилення структурних параметрів Δa та Δc , а також енергії змішування ΔE від складу твердих розчинів $Ti_{1-x}Zr_xB_2$. Для структурних параметрів представлені експериментальні значення [50].

Таблиця 2.2. Порівняння розрахованих параметрів гратки для TiB_2 та ZrB_2 з іншими теоретичними та експериментальними значеннями

Phase	Parameter	Present	Theoretical	Experimental
TiB_2	a	3.023	3.029 [62]	3.03 [50]
	c	3.207	3.220 [62]	3.23 [50]
ZrB_2	a	3.169	3.155 [63]	3.16 [50]
	c	3.539	3.542 [63]	3.52 [50]

2.4.2. Стабільність твердих розчинів, термодинамічні властивості

З огляду на позитивне відхилення енергії змішування від закону Вегарда, наступним кроком у вивченні твердих розчинів було вивчення їхньої стабільності при скінчених температурах та їхніх термодинамічних властивостей. Для цього були визначені фононні спектри твердих розчинів $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ для п'яти різних концентрацій x : 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1. Розрахована PHDOS ($g_{\text{alloy}}(\omega)$)

для сплавів $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ та їхня середньо-зважена PHDOS ($g_{av}(\omega)$) показані на рис. 2.16. Для кожного складу твердих розчинів щільність фононних станів $g_{av}(\omega)$ є зміщеною в бік більшого ω . Слід зазначити, що чим більша PHDOS на високих частотах, тим більш від'ємним є значення вільної вібраційної енергії [64]. Цей факт забезпечує стабілізацію твердих розчинів при високій температурі.

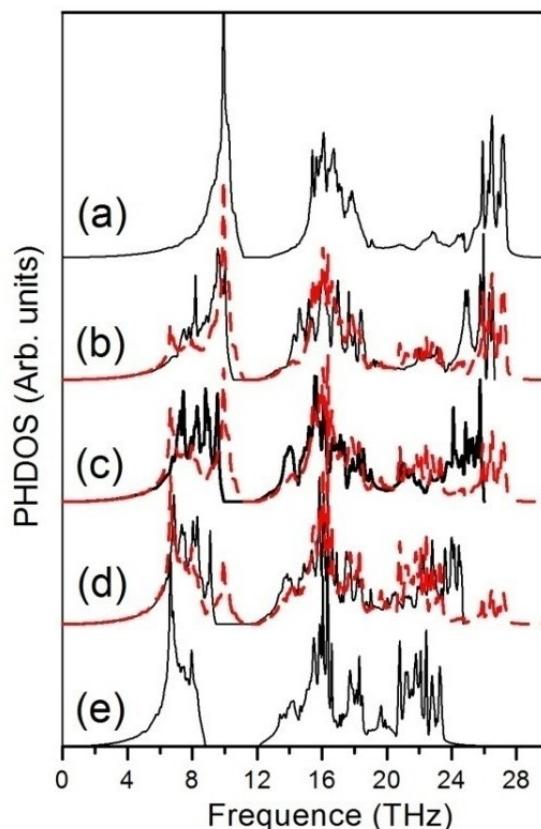


Рис. 2.16. Густина фононних станів (PHDOS) для сплавів в залежності від частоти. Пунктирними лініями показано зважене середнє крайових концентрацій.

На рис. 2.17 показані обчислені бінодаль та спінодаль для $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ із врахуванням вкладу фононної компоненти та без нього. Бачимо, що фононна складова енергії Гіббса відчутно зменшує критичні температури в бінодальній та спінодальній кривих.

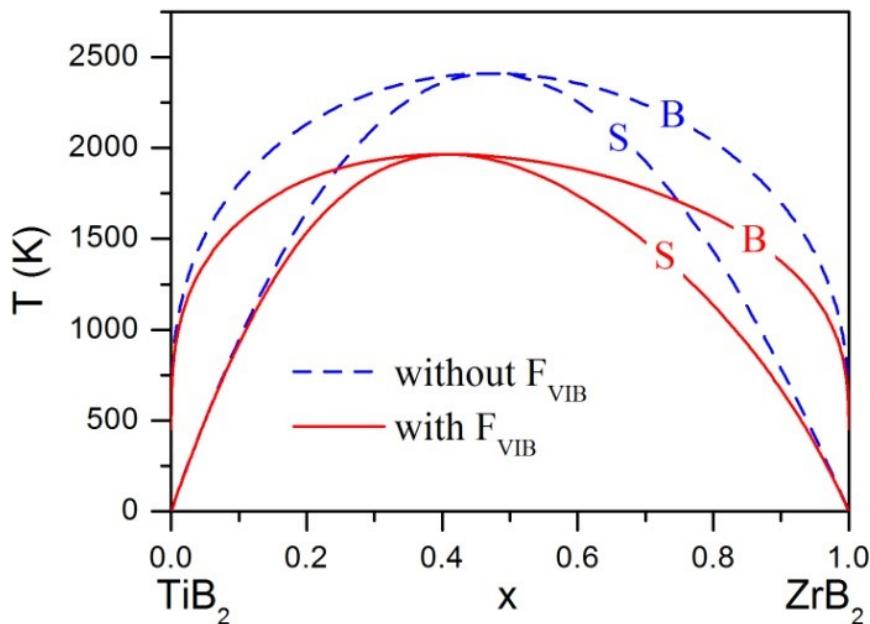


Рис. 2.17. Розраховані бінодаль та спінодаль твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$. Бінодаль і спінодаль, розраховані без врахування фононної компоненти, позначені пунктирними лініями.

На рис. 2.18 показані обчислені термодинамічні властивості твердих розчинів (ентропія S та теплоємність C_p) як функції температури. Бачимо, що і теплоємність, і ентропія для проміжної концентрації знаходяться між відповідними величинами для крайових компонент, а значить тверді розчини не будуть проявляти екстремальних термодинамічних характеристик у порівнянні з крайовими компонентами. Також на рис. 2.18 порівнюються отримані залежності для ентропії та теплоємності з їхніми експериментальними значеннями. Збіг між результатами, отриманими в даній роботі, та експериментом свідчить про правильність обраних моделей для розрахунків властивостей сплавів.

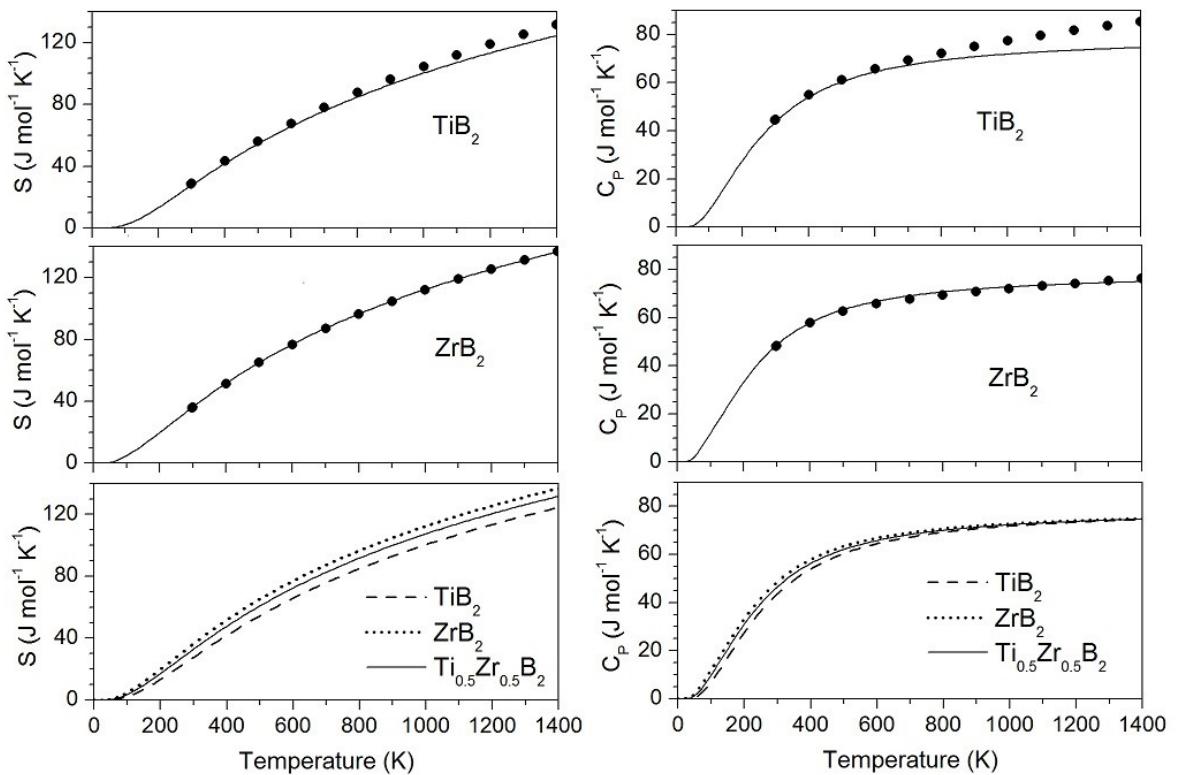


Рис. 2.18. Залежність теплоємності C_p та ентропії S для TiB_2 , ZrB_2 та $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ від температури у порівнянні з експериментальними даними [65].

2.4.3. Механічні властивості

Для дослідження механічних властивостей твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_2$ були розраховані пружні константи C_{ij} . Об'ємний модуль (B), модуль зсуву (G), модуль Юнга (E), а також температуру Дебая (Q_D) та твердість за Віккерсом (H_V) розраховували як функції складу твердих розчинів з використанням обчислених значень C_{ij} . На рис. 2.19 представлено відповідні властивості в залежності від складу твердих розчинів. Бачимо, що отримані результати досить добре узгоджуються з експериментальними даними. Як видно з рис. 2.19, не спостерігається посилення міцності для проміжних композицій, оскільки залежність модулей пружності, твердості за Віккерсом і температури Дебая має негативні відхилення від лінійності. На противагу нашим розрахункам, експериментальні значення твердості за Віккерсом показують позитивні відхилення

від лінійності. Це можна пояснити тим, що зразки, які досліджують в експериментальних роботах, містять не монокристал твердого розчину, а складнішу структуру, механічні властивості якої можуть дещо відрізнятись від теоретичних розрахунків. Як відомо, відношення B/G пов'язане з пластичністю (крихкістю), а його критичне значення, яке розділяє пластичні та крихкі матеріали, становить приблизно 1.75 [59]. Обчислені нами відношення B/G становлять 0.98 і 1.04 для TiB_2 та ZrB_2 відповідно, що класифікує обидва матеріали, а також їхні тверді розчини, як крихкі.

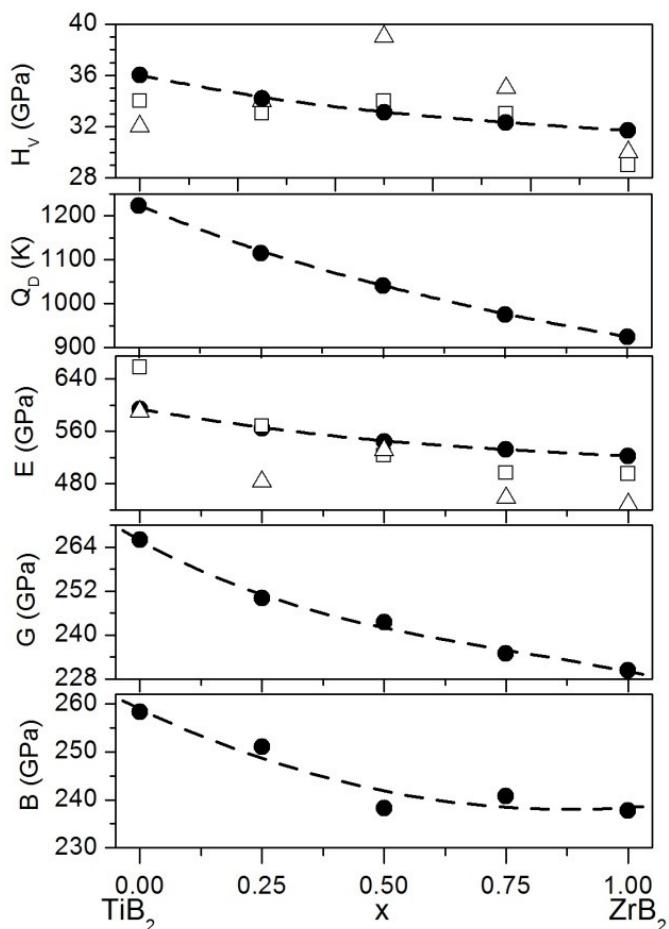


Рис. 2.19. Обчислені об'ємні модулі (B), пружні константи (G, E), температура Дебая (Q_D) та твердість за Віккерсом (H_v) для твердих розчинів $Ti_{1-x}Zr_xB_2$. Пунктирні лінії є інтерполяцією отриманих результатів. Експериментальні значення позначені трикутниками [44] і квадратами [66].

На рис. 2.20 показано тривимірну поверхню модуля Юнга, модуля зсуву, та коефіцієнта Пуассона для TiB_2 , $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ та ZrB_2 при $T = 0$ К. Для розрахованого модуля пружності спостерігається анізотропний розподіл. Просторові розподіли модулей структур TiB_2 і ZrB_2 помітно відрізняються. Зокрема, для TiB_2 модуль Юнга максимальний у напрямку [100], тоді як для ZrB_2 – у напрямку [111]. Коефіцієнт анізотропії становить 1.46, 1.20 та 1.17 для TiB_2 , $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ та ZrB_2 відповідно. Виявлено анізотропія модулей пружності для досліджуваних твердих розчинів узгоджуються з просторовими розподілами модулів пружності для цих фаз, встановлених в інших дослідженнях [43, 67, 68].

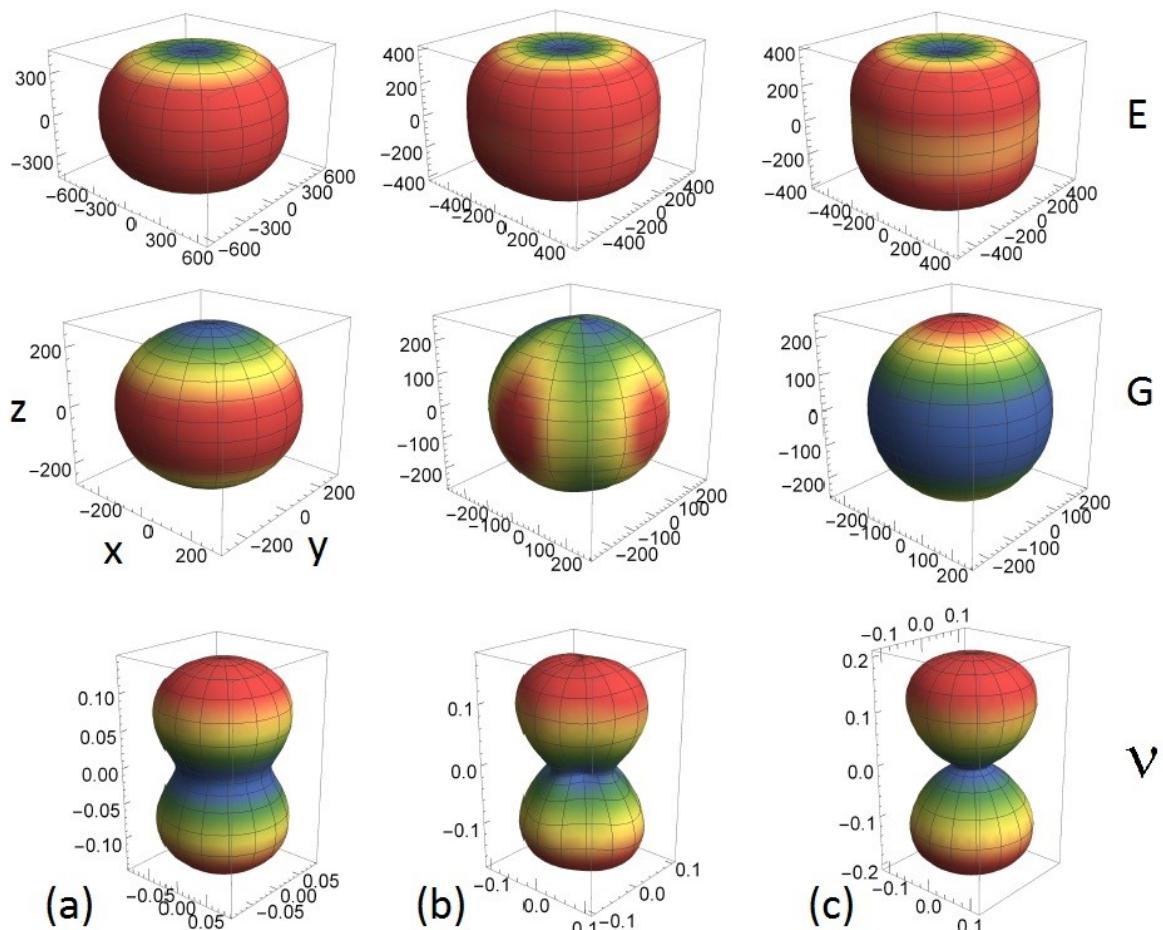


Рис. 2.20. Просторовий розподіл модуля Юнга, модуля зсуву, та коефіцієнта Пуассона для TiB_2 (a), $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$ (b) та ZrB_2 (c).

2.5. Висновки

В розділі представлені результати першопринципних досліджень електронної структури, стабільності, механічних властивостей та термодинамічних характеристик твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$. Для $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ розглядалися гексагональні суперкомірки зі всіма можливими конфігураціями для кожного складу. Для $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ використані згенеровані SQS комірки.

Отримані негативні значення енергії змішування для сплавів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ вказують на можливість утворення неперервних твердих розчинів заміщення навіть при дуже низьких температурах. Встановлено, що відхилення від закону Вегарда для структурних параметрів зумовлене зміщенням міжатомної взаємодії в z-напрямку. Це підтверджується розрахунками парціальних щільностей електронних станів і парціальних зарядів, які показують збільшення заряду на p_z орбіталях атомів бору в порівнянні з p_x та p_y орбіталями для складів близьких до еквіатомних. Розрахована залежність електронних станів на рівні Фермі від складу є нелінійною, що може бути причиною нелінійної поведінки кінетичних характеристик цих сплавів.

Розрахунки фононних спектрів твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ вказують на різницю між фононними спектрами сплавів та середньозваженими фононними спектрами граничних диборидів. Це пояснює температурний стабілізуючий ефект фононів твердих розчинів у порівнянні з граничними сполуками. Розраховані термодинамічні характеристики змінюються поступово при переході від TiB_2 до NbB_2 .

На відміну від $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ тверді розчини $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ є нестабільними. Розраховані для них бінодаль та спінодаль показують, що вони розпадатимуться нижче критичної температури 1973 К. Врахування фононної компоненти суттєво зменшує критичну температуру. Подібно до $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ термодинамічні характеристики твердих розчинів $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ не мають екстремумів у порівнянні

з граничними диборидами.

Вивчення механічних властивостей сплавів показало, що ідеальна міцність на розтяг є максимальною для граничних складів, а ідеальна міцність на зсув лінійно змінюється з концентрацією. Показано, що пластичність сплавів зростає при переході від TiB_2 до NbB_2 та від TiB_2 до ZrB_2 .

Результати, отримані в даному розділі, добре узгоджуються з наявними експериментальними даними для граничних складів. Отримані результати вказують, що залежність механічних та термодинамічних властивостей досліджуваних твердих розчинів від складу буде близькою до лінійної.

3. Фазові переходи В1-SiC під впливом температури

3.1. Огляд літератури

Карбід кремнію є дуже корисним технологічним матеріалом завдяки своїм унікальним властивостям: високій твердості та температурі плавлення, хімічній інертності, відомим напівпровідниковим властивостям [69]. Існує багато політипів карбіду кремнію. Вони складаються з тетраедричних структурних одиниць Si_4C або SiC_4 і мають қубічну, шестикутну або ромбоедричну структуру залежно від послідовності шарів [70, 71]. Серед різноманітності політипів найбільш дослідженими є кубічний політип (В3) (просторова група $\bar{F}43m$, № 216), шестикутні 2Н (В4), 4Н, 6Н і 8Н політипи (просторова група $P6_3mc$, № 186) та ромбоедричні 15R, 21R структури (просторова група $R\bar{3}m$, № 160). Фази 3С-SiC і 6Н-SiC можуть перетворюватися в політип В1 (просторова група $Fm\bar{3}m$, № 225). Частина вищезгаданих політипних структур SiC показана на рис. 3.1.

Є ряд експериментальних досліджень, проведених для встановлення стійких політипних структур при високих температурах і під тиском. Огляд досліджень фазових перетворень одного політипу в інший за різних умов представлено у роботі [11]. У цьому огляді буде зроблено акцент лише на структурних перетвореннях від кубічної В3 або гексагональних структур до В1 структури під високим тиском. Вперше фазовий переход 3С до В1 спостерігався експериментально при стисненні 3С-SiC за кімнатної температури в статичній комірці з алмазними ковадлами (DAC) [72]. Згодом, фазові переходи 3С або 6Н до В1 були виявлені в декількох експериментах із застосуванням нагрітого лазером DAC та ударної компресії [73–77]. У цих експериментальних роботах повідомлялося про різні значення тиску переходу, від 62.4 GPa до 105 GPa, а падіння об'єму в точці переходу становило від 16.5 до 20.3 %. При зменшенні тиску до

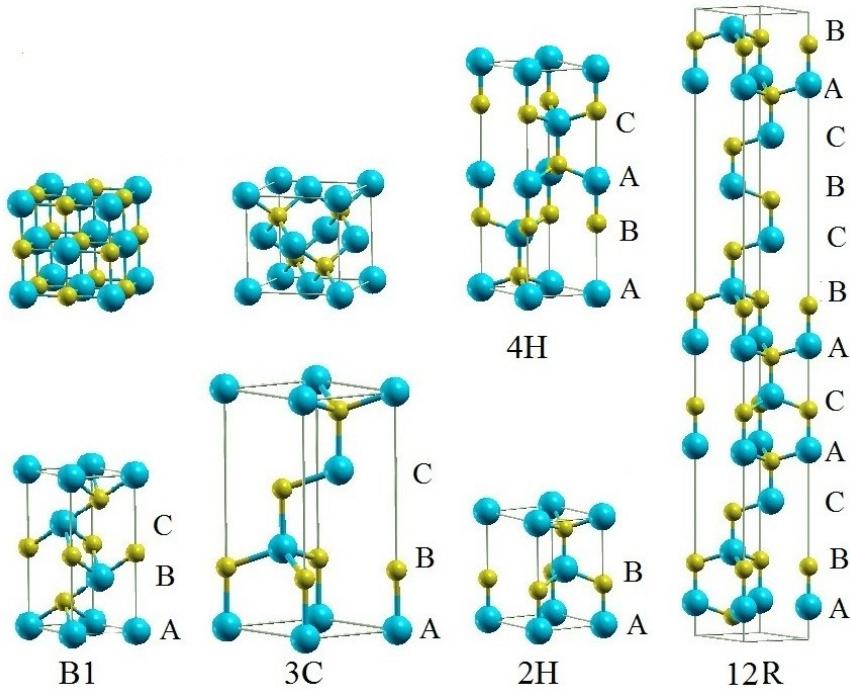


Рис. 3.1. Комірки деяких політипів SiC з гексагональною структурою. Для B1-SiC та 3C-SiC також показані кубічні модифікації.

значення близько 30 GPa фаза B1 перетворюється назад у фазу B3.

Аналіз літературних даних показує, що експеримент надає вичерпну інформацію про умови переходу, однак він не може визначити можливі проміжні структури під час перетворення політипів SiC в B1-SiC. Це пов'язано з тим, що поява і зникнення проміжних утворень високої симетрії відбувається протягом дуже короткого проміжку часу. Тому не дивно, що багато теоретичних досліджень були присвячені з'ясуванню можливих шляхів структурних переходів у SiC під високим тиском.

Слід зазначити, що подібні фазові перетворення під тиском відбуваються в інших напівпровідниках, наприклад, таких як ZnS, MgS (від B3 до B1 структури), GaN, InN, ZnO, CdSe (від B4 до B1 структури). Дослідження фазових переходів у цих напівпровідниках були розглянуті в роботах [11, 78]. Запропоновано перехід B3 – B1 через деформацію гетерогенної сферичної упаковки, що призводить до утворення орторомбічної проміжної структури [78]. Про існування ромбоедричних проміжних фаз повідомлялось у посиланні [79]. Фазовий пе-

перехід В4 – В1 може відбуватись через тетрагональну або моноклинну проміжну структуру [80]. Використовуючи програмний пакет ISOTROPY [81], автори [82] виявили кілька проміжних станів, які можуть утворюватися при перетворенні з В4 в В1, а саме: $Cmc2_1$, $Pna2_1$ та $P2_1$.

Повертаючись до переходу 3С – В1 у карбіді кремнію, спочатку було запропоновано, що фазовий перехід відбувався через проміжну фазу ромбоедричного типу $R\bar{3}m$ [83], однак пізніше цей шлях не був підтверджений іншими дослідженнями [84–91]. Моделювання за допомогою напівемпіричної молекулярної динаміки виявили, що утворення фази В1 відбувається за допомогою монокліничної деформації кубічної суперкомірки та відносного зсуву підрешіток Si та С у напрямку [100] [84]. Орторомбічна структура $Pmm2$ була виявлена як можлива проміжна фаза [85]. Однак пізніше було передбачено, що цей проміжний стан має симетрію $Imm2$ [86, 87]. Уніфікований моноклинний шлях переходу, запропонований в [88], є близьким до орторомбічного [85–87]. Автори [89] отримали 925 можливих шляхів переходу від 3С до В1, використовуючи методи теорії груп [81]. Серед них було виділено вісім найбільш сприятливих перехідних шляхів. Проміжні стани, що беруть участь у цих шляхах, формуються під час структурних перетворень за механізмом двошарового ковзання [89]. Моделювання із перших принципів в рамках молекулярної динаміки (FPMD) [90] дозволило виявити таку послідовність фаз: $F\bar{4}3m$ – $I\bar{4}m2$ – $Imm2$ – $Fm\bar{3}m$. Тиск переходу становив 500 GPa і було виявлено, що перехід є зворотним. Пізніше, моделювання FPMD при постійному тиску [91] передбачило той самий шлях переходу, але під значно нижчим прикладеним тиском (160 GPa).

З цього огляду видно, що існують суперечливі результати щодо шляхів трансформації політипів карбіду кремнію в В1-SiC під високим тиском. Також зазначимо, що приділялося мало уваги дослідженню структурних перетворень В1-SiC при декомпресії, попри те, що фаза В1-SiC досить стабільна при низьких температурах і нульовому тиску [87]. Наскільки нам відомо, є лише дві роботи,

в яких проаналізовані проміжні стани фазового переходу від B1 до 3C [90, 91]. Нарешті, деякі важливі питання фазових перетворень SiC при стисненні та декомпресії ще не були належним чином вирішені. Наприклад, що має вирішальний вплив на визначення шляху фазових переходів і які фактори визначають фазовий перехід B1-SiC в різні стійкі політипи SiC при декомпресії.

У цій главі ми спробували відповісти на ці питання, використовуючи результати моделювання FPMD, розрахунки фононної структури та аналіз на основі теорії груп. Ми сконцентрувались на дослідженні можливих шляхів перетворення B1-SiC у різні стійкі політипи при декомпресії. У моделюванні FPMD ми використовували різні конфігурації вихідних комірок B1-SiC. Показано, що збільшення об'єму комірки при декомпресії призводить до конденсації певної фононної моди. В результаті утворюється проміжний стан завдяки атомним переміщенням та зсувам, характерним для цієї моди.

3.2. Особливості розрахунків

Для встановлення шляху структурних перетворень B1-SiC під час моделювання FPMD при температурі в межах 0–300 К були вибрані наступні початкові комірки B1-SiC (просторова група $Fm\bar{3}m$, № 225): тетрагональна 4-атомна, кубічна 8-атомна, тетрагональна 32-атомна та кубічна 64-атомна.

Параметри розрахунків представлені в розділі 1.4. Зазначимо, що в залежності від вихідної структури ми використовували різний набір М-П точок: від 8 для комірок із 32 та 64 атомів до 60–80 точок для комірок з меншим числом атомів.

FPMD моделювання початково релаксованих структур проводилося при фіксованому тиску $P = 0$ (ансамблі NPT, постійне число частинок, тиск, температура). Структури були врівноважені при 50, 100, 200 і 300 К протягом різного часу моделювання до 6 пс. Крок часу становив близько 10^{-15} с. Температуру системи підтримували постійною шляхом корекції швидкості атомів за умови

її відхилення більше ± 50 К. Усі структури досягали свого рівноважного стану, а згодом загальна енергія та об'єм комірок лише незначно коливалися навколо своєї рівноважної величини. Для 32- та 64-атомних структур була використана точка Г при інтегруванні з метою економії часу без погіршення точності. FPMD обчислення структур з $N_a \leq 16$ проводили з використанням наборів із 20–40 k-точок. Після рівноваги геометрія отриманих структур була оптимізована шляхом одночасної релаксації базисних векторів суперкомірок та атомних позицій всередині суперкомірок за допомогою алгоритму BFGS [32].

У цьому дослідженні були враховані наступні обставини:

1. Розглянуті тут структурні перетворення відбуваються не дифузійним шляхом. У цьому випадку моделювання FPMD є одним з ефективних теоретичних інструментів для прогнозування структурних переходів, обумовлених температурою та тиском.
2. Структурна рандомізація, спричинена кінцевою температурою, повинна мати незначний вплив на м'які фонони. Вирішальним фактором тут є зміна об'єму комірок.

Крім того, термін “метастабільна фаза” буде означати стійку структуру, яка формується після статичної релаксації, однак вона нестабільна при моделюванні FPMD через наявність м'яких фононних мод. Термін “проміжна фаза” означає структуру, яка ідентифікується на певних етапах моделювання FPMD. Але на відміну від метастабільної фази, вона перетворюється на іншу структуру після статичної релаксації.

Ідентифікацію метастабільних чи проміжних структур у результатах FPMD моделювання проводили за допомогою теоретико-групового аналізу з використанням коду ISOTROPY [81], керуючись при цьому правилом: у послідовності структур G01 – G1 – G2 – G02, G1 має бути підгрупою G01, G2 повинна бути підгрупою (або супергрупою) G1 і підгрупою G02. Для аналізу симетрії

ми використовували максимально допустиме відхилення для базисних векторів та атомних позицій всередині комірки $0.04a$, де a – параметр гратки. Щоб правильно встановити симетрію певної структури, спершу аналізували FPMD атомні конфігурації в динаміці за допомогою коду XcrySden [92].

3.3. Теоретико-груповий аналіз нестабільності і фононних спектрів

На рис. 3.2 показані дисперсійні криві вздовж напрямків симетрії зони Бріллюена (BZ) для фаз B1-SiC з двома різними об'ємами комірки. В рівновазі фаза B1-SiC є досить динамічно стабільна. Однак при скінченній температурі та нульовому тиску гратка є напруженою, що спричиняє збільшення об'єму комірки (V). Коли V стає досить великим, частоти деяких фононних мод наближаються до нуля і фаза B1-SiC зазнає структурної трансформації. Структура нової фази визначатиметься симетрією м'якої моди та пов'язаними з нею подальшими деформаціями. Кристалічні структури та характеристики нової фази залежать від того, які моди відіграють первинну роль. Ми зупинимося на двох нормальнích модах Γ_{4-} та X_{5-} , оскільки, як буде показано нижче, саме ці моди відповідають за фазові перетворення в B1-SiC при декомпресії. Ми виявили, що критичні об'єми комірок, для яких частоти цих мод наближаються до нуля, становили відповідно $9.65\text{\AA}^3/\text{atom}$ та $10.3\text{\AA}^3/\text{atom}$.

Вимерзання оптичної Γ_{4-} та поперечної акустичної фононних мод X_{5-} призводить до фазового переходу. Його параметром порядку є амплітуда атомних зміщень уздовж відповідних нормальніх фононних координат. Точковою групою Γ точки $2\pi/a \times (0, 0, 0)$ є Oh. Параметр порядку U , пов'язаний з м'якою Γ_{4-} modoю, є тривимірним вектором $\{U_x(\Gamma), U_y(\Gamma), U_z(\Gamma)\}$, де U_x, U_y, U_z – зміщення Si- та C-підграток відносно одної у напрямку x-, y- і z- відповідно. Точці X відповідає просторова група D_{4h} , базис якої складається з трьох еквівалентних

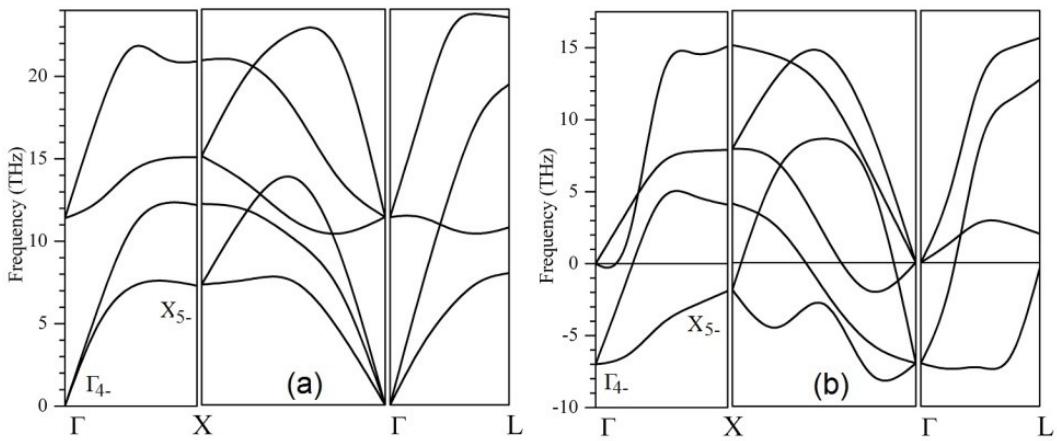


Рис. 3.2. Криві дисперсії фононів у напрямках симетрії зони Бріллюена для В1-SiC: (а) – $V = 8,37 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ (при рівновазі); (б) – $V = 10,39 \text{ \AA}^3/\text{atom}$. Негативні частоти означають уявні.

векторів: $\mathbf{k}_1 = 2\pi/a \times (1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_2 = 2\pi/a \times (0, 1, 0)$ і $\mathbf{k}_3 = 2\pi/a \times (0, 0, 1)$. Амплітудами в напрямках, нормальніх до \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , $\mathbf{k}_3 \in U_1, U_2, U_3$ відповідно. Незвідне представлення X_{5-} є виродженим, тому параметр порядку U , пов'язаний з м'якою модою, є шестивимірним $\{U_y(\mathbf{k}_1), U_z(\mathbf{k}_1), U_x(\mathbf{k}_2), U_z(\mathbf{k}_2), U_x(\mathbf{k}_3), U_y(\mathbf{k}_3)\}$.

Теоретико-груповий метод дозволяє встановити кількість можливих фаз низької симетрії, які можуть утворюватись після конденсації обох м'яких мод. У тривимірному (Γ_{4-}) та шестивимірному (X_{5-}) просторах параметрів порядку існує декілька можливих кристалічних структур [81]. Використовуючи позначення з [81], у табл. 3.1 ми представляємо лише ті структури, які стосуються фазового переходу для В1-SiC. Коли м'які моди конденсуються, спонтанні пружні зміщення можуть бути індуковані атомними зміщеннями, які відповідають одному з напрямків, наведених у табл. 3.1, і макроскопічним зміщенням. Теоретико-груповий аналіз [81] показує, що можливими зсувами є:

$$e_v = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz},$$

$$e_{E1} = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}, \quad (3.1)$$

$$e_{E2} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy},$$

$$\varepsilon_{xy}.$$

Таблиця 3.1. Симетрія фаз, які можуть утворюватись при конденсації оптичних Γ_{4-} та поперечних акустичних X_{5-} фононних мод в B1-SiC, вектори напрямку та зсуві, які відповідають цим векторам

Незвідне представлення	Просторова група		Напрямок	Зсув		
	Номер	Симетрія		ev	eE1	
Γ_{4-}	107	I4mm	P1(0,0,Uz)	ev	eE1	
	44	Imm2	P2(Ux, Uy, 0)	ev	eE1	ε_{xy}
X_{5-}	63	Cmcm	P2(0, Uz, 0, 0, 0, 0)	ev	eE1, eE2	

Для встановлення зв'язку між атомними зміщеннями та макроскопічними деформаціями розглянемо вільну енергію, яка визначає фазовий перехід як:

$$F = F(U) + F(e, U) + F(e), \quad (3.2)$$

де $F(U)$ – вільна енергія пов'язана з Γ_{4-} та X_{5-} модами, $F(e, U)$ – відповідає взаємодії атомних зміщень та зсувів, $F(e)$ – позначає гомогенну пружність та зсуві. З умови інваріантності при дії O_h^5 матимемо:

$$\begin{aligned}
F(U) = & \alpha(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) + \beta(U_x^4 + U_y^4 + U_z^4) + \\
& + \gamma(U_x U_y + U_x U_z + U_z U_y), \\
F(e, U) = & A e_V (U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) + B e_{E1} (2U_z^2 - U_x^2 - U_y^2) + \\
& + C e_{E2} (U_x^2 - U_y^2) + D \varepsilon_{xy} U_x U_Y, \\
F(e) = & 1/6(C_{11} + 2C_{12})e_V^2 + 1/12(C_{11} - C_{12})e_{E1}^2 + \\
& + 1/4(C_{11} - C_{12})e_{E2}^2 + 1/2C_{44}(\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{xz}^2).
\end{aligned} \tag{3.3}$$

В рівняннях (3.2) та (3.3) коефіцієнти $\alpha, \beta, \gamma > 0$; $\alpha < 0$ та $\beta, \gamma > 0$, коли об'єм менше чи більше критичного відповідно. А, В, С, Д – константи, $C_{i,j}$ – елементи матриці жорсткості. Випадкові пружні зміщення можна знайти з умови рівноваги $\partial F / \partial e = 0$:

$$\begin{aligned}
e_V = & -3A(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2)/(C_{11} + 2C_{12}), \\
e_{E1} = & -6B(2U_z^2 - U_x^2 - U_y^2)/(C_{11} - C_{12}), \\
e_{E2} = & 2C(U_x^2 - U_y^2)/(C_{11} - C_{12}), \\
e_{xy} = & DU_x U_y / C_{44}.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

З табл. 3.1 та співвідношень (3.4) слідує, що:

1. Для Imm4 фази, $Ux = Uy = 0$, $Uz = U$; $e_V = -3AU^2/(C_{11} + 2C_{12})$, $e_{E1} = -12BU^2/(C_{11} - C_{12})$.
2. Для Imm2 фази, $Ux = Uy = U$, $Uz = 0$; $e_V = -6AU^2/(C_{11} + 2C_{12})$, $e_{E1} = -12BU^2/(C_{11} - C_{12})$, $e_{xy} = DU^2/C_{44}$.
3. Для Cmcm фази, $e_V = -3AU^2/(C_{11} + 2C_{12})$, $e_{E1} = -12BU^2/(C_{11} - C_{12})$.

Утворення структур I4mm і Cmcm відбувається внаслідок відповідних атом-

них переміщень і тетрагонального зсуву e_{E1} . Чим менша різниця $C_{11} - C_{12}$ у B1-SiC, тим вище тетрагональна деформація. Нарешті, конденсація мод Γ_{4-} в напрямку $P2(U, U, 0)$ спричиняє як тетрагональну e_{E1} , так і моноклінну ε_{xy} деформації, значення яких залежить від модуля C_{44} . Конденсація фононних мод супроводжується зміною об'єму комірок. Всі перетворення від $Fm\bar{3}m$ до $I4mm$, $Imm2$ та $Cmcm$ є фазовими переходами першого роду, оскільки вони супроводжуються тетрагональною деформацією, а її інваріант має кубічний член [81]. Також свідченням слабкого характеру перетворень першого роду може бути мале значення $C_{11} - C_{12}$ в точці переходу.

В наступному розділі ми аналізуємо результати FPMD моделювання різних початкових структур B1-SiC при нульовому тиску та температурах 200 і 300 К. B1-SiC не зазнає структурних перетворень під час моделювання FPMD при температурі нижче 200 К і нульовому тиску протягом 6 пс. Розрахований фононний спектр B1-SiC вказує на його динамічну стійкість (див. рис. 3.2 а).

3.4. Механізми фазових переходів B1-SiC – 3C-SiC

На рис. 3.3 показані загальна енергія та об'єм 4-атомної комірки B1-SiC як функції часу моделювання. Видно, що об'єм комірки збільшується і загальна енергія різко зменшується на початковому етапі моделювання FPMD. Аналіз атомних конфігурацій та результати, представлені на рис. 3.3, наочно показують, що B1-SiC перетворюється на 3C-SiC при нульовому тиску, а 3C-SiC переходить назад у B1-SiC при 180 GPa. Усі фазові перетворення відбуваються при 300 К. Ми дослідили вплив температури на тиск переходу і виявили його зменшення до 120 GPa при 1200 К. Для встановлення можливих проміжних станів ми виділили спочатку структури високої симетрії за допомогою структурної візуалізації (код XcrySden [92]), а потім їх ідентифікували за допомогою коду ISOTROPY [81]. Усі переходні структури з високою симетрією, які були виявлені під час трансформації B1 до 3C, представлені в табл. 3.2.

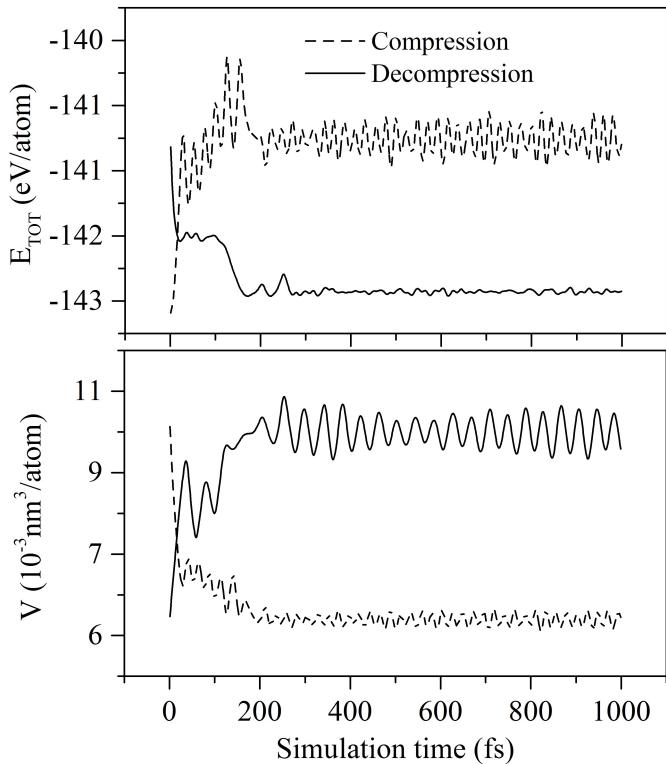


Рис. 3.3. Залежність повної енергії (E_{TOT}) і об'єму комірки (V) 4-атомного B1-SiC від часу симуляції (t): $P = 0$ GPa, $T = 300$ K (декомпресія); $P=180$ GPa, $T = 300$ K (компресія).

Наступним кроком було з'ясування походження переходних структур. Фаза 3C1 ($\text{Im}\bar{m}2$) утворюється завдяки конденсації оптичного фонона Γ_{4-} (вектор напрямку P2) з подальшими деформаціями e_V , e_{E1} та ε_{xy} (див. табл. 3.1). У кубічній комірці під'єратка С зміщується в напрямку (110) щодо під'єратки Si. У тетрагональній 4-атомній ґратці атоми С зміщуються вздовж напрямку z, як показано на рис. 3.4 b. Деформації e_{E1} та ε_{xy} кубічного кристала відповідають орторомбічним зсувам тетрагональної ґратки (рис. 3.4 b, c). Подальше зміщення атомів вуглецю призводить спочатку до утворення фази 3C2 (див. табл. 3.2), а потім до утворення 3C-SiC.

Результати FPMD моделювання під високим тиском вказують на насту-

Таблиця 3.2. Структурні параметри початкової (3C0), проміжних (3C1, 3C2) та кінцевої (3C) структур, знайдених для фазового переходу B1 – 3C, N_a - кількість атомів в комірці

Структура	Просторова група	Симетрія комірки	N_a	a, b, c (A)	α, β, γ	Wyckoff position
3C0	225 Fm $\bar{3}$ m	Тетрагональна	4	2.871 2.871 4.060	90 90 90	Si 2a 0.000 0.000 0.000 C 2a 0.000 0.000 0.500
3C1	44 Imm2	Орторомбічна	4	3.501 2.840 2.447	90 90 90	Si 2a 0.000 0.000 0.054 C 2b 0.000 0.500 0.621
3C2	119 I $\bar{4}$ m2	Тертрагональна	4	3.212 3.212 2.414	90 90 90	Si 2c 0.000 0.500 0.250 C 2a 0.000 0.000 0.000
3C	216 F $\bar{4}3$ m	Кубічна	8	4.377 4.377 4.377	90 90 90	Si 4a 0.000 0.000 0.000 C 4c 0.250 0.250 0.250

пний шлях переходу: F $\bar{4}3$ m – I $\bar{4}$ m2 – Imm2 – Fm $\bar{3}$ m. Цей шлях переходу збігається із запропонованим у роботах [90, 91]. Походження первого фазового переходу від F $\bar{4}3$ m до I $\bar{4}$ m2 можна пояснити нестабільністю 3C-структурі до тетрагональної деформації. Ми виявили, що $C_{11} - C_{12} = 0$ при $P = 112$ GPa, $T = 0$ K.

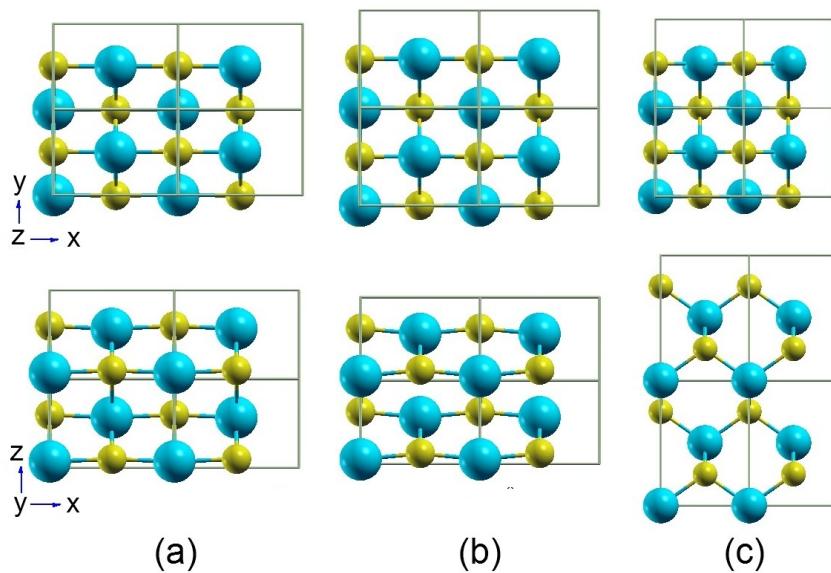


Рис. 3.4. Атомні конфігурації 3C0 (a), 3C1 (b) і 3C (c) структур, розширеніх трансляцією (2x2x2).

Інший шлях переходу був знайдений при декомпресії тетрагональної 32-атомної суперкомірки при 200 K. Суперкомірка була сконструйована за допо-

могою (2x2x2) трансляції 4-атомної комірки I4mm. Структуру I4mm ідентифікували на початковій стадії декомпресії кубічної 8-атомної комірки при $P = 30$ GPa і $T = 300$ K та кубічної 64-атомної суперкомірки при нульовому тиску і 300 K та 200 K відповідно. У табл. 3.3 представлені проміжні структури, які були ідентифіковані під час трансформації від B1 до 3C через тетрагональний стан.

Таблиця 3.3. Структурні параметри метастабільної (3C11), проміжної (3C12) та кінцевої (3C) структур, знайдених для фазового переходу B1 – 3C, N_a - кількість атомів в комірці

Структура	Просторова група	Симетрія комірки	N_a	a, b, c (A)	α, β, γ	Wyckoff position
3C11	107 I4mm	Тетрагональна	4	2.774 2.774 4.780	90 90 90	Si 2a 0.000 0.000 0.000 C 2a 0.000 0.000 0.400
3C12	9 Cc	Моноклинна	8	5.374 3.000 6.107	90 121.7 90	Si 4a 0.728 0.002 0.467 C 4a -0.028 0.002 0.333
3C	216 $F\bar{4}3m$	Кубічна	8	4.377 4.377 4.377	90 90 90	Si 4a 0.000 0.000 0.000 C 4c 0.250 0.250 0.250

Формування I4mm стану відбувається шляхом зсуву кубічних під'раток Si та C відносно одної у напрямку z з подальшими деформаціями e_V та e_{E1} внаслідок конденсації фононної моди Γ_{4-} (напрямок P1) (див. табл. 3.1). Атоми в новій тетрагональній фазі є п'ятикратно координовані. Було встановлено, що I4mm стан стабільний при нульовій температурі.

Для прогнозування подальших структурних перетворень ми обчислили криві дисперсії фононів для фази I4mm. З результатів, представлених на рис. 3.5, видно, що частота моди N_2 є уявною. Це означає, що тетрагональна фаза динамічно нестабільна і може зазнавати структурних перетворень при скінченній температурі. Теоретико-груповий аналіз [81] показав, що вимерзання моди N_2 (напрямок P5) з подальшими зсувами $\varepsilon_{xz} + \varepsilon_{yz}$, ε_{xy} породжує нову структуру з симетрією C_c. Атомні конфігурації проміжних структур (див табл. 3.3) показані на рис. 3.6. Для наочності ми демонструємо їхні атомні конфігурації

в моноклінній ґратці, що утворюється після вимерзання моди N_2 . Ми побудували структуру 3C12 (C_c), перемістивши атоми вздовж напрямку y в комірці 3C11 ($I4mm$) на 0.25a відповідно до моди N_2 (див. рис. 3.6 а, с). Структура 3C12 була релаксована. Отримана структура була ідентифікована як фаза 3C, для якої реалізується послідовність шарів ABC... (див. рис. 3.6 д, е). Релаксація проявилася в незначній деформації моноклінної комірки.

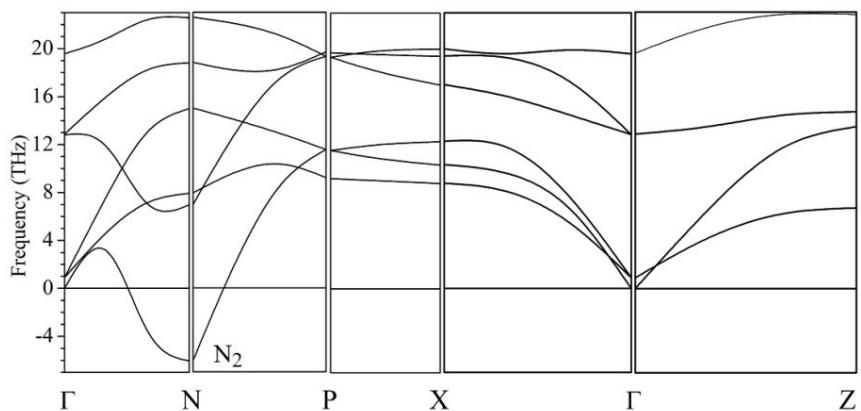


Рис. 3.5. Дисперсійні криві фононів в напрямках симетрії зони Бріллюена для 3C11 ($I4mm$) фази в рівновазі. Негативні частоти означають уявні.

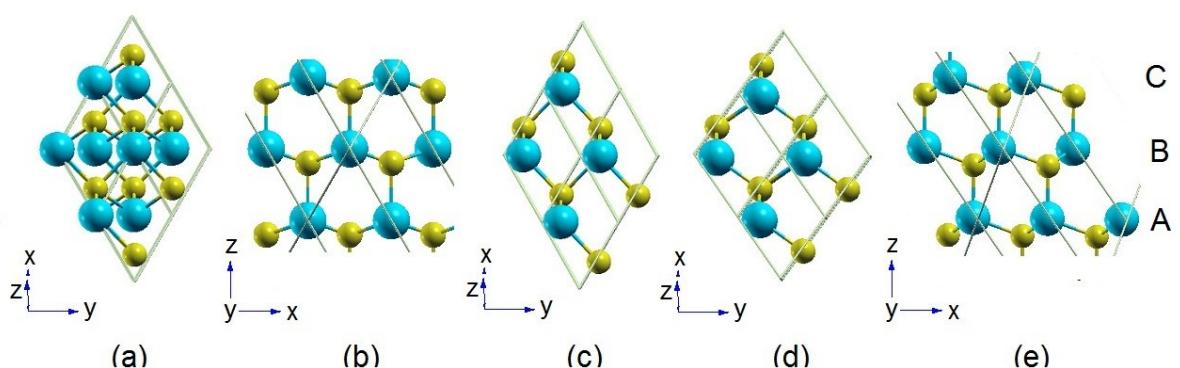


Рис. 3.6. Атомні конфігурації 3C11 (a,b), 3C12 (b,c), 3C (d,e) структур, розширеніх трансляцією ($2 \times 2 \times 2$).

3.5. Висновки

В рамках першопринципної молекулярної динаміки (ансамбль NPT) було здійснено моделювання кількох початкових структур B1-SiC для встановлення можливих шляхів переходу B1 – B3 в карбіді кремнію при декомпресії. Показано, що структура B1-SiC є динамічно стабільною при температурах нижчих 200 К. Було встановлено, що шлях переходу залежить від розміру та конфігурації початкових комірок, температур моделювання та наявності м'яких фононних мод. Збільшення об'єму комірок під час декомпресії призводить до конденсації м'яких фононних мод та до структурної трансформації.

Показано, що кристалічна структура проміжної фази залежить від двох факторів. По-перше, від фононних мод, що конденсуються, і є причиною фазового переходу. По-друге, від того, які макроскопічні деформації відбуваються при конденсації мод. Проміжні фази, що виникають під час фазових переходів під декомпресією B1-SiC, були визначені за допомогою теоретико-групового підходу та аналізу фононних спектрів.

Нами було знайдено два можливих шляхи для B1 – B3 перетворення в карбіді кремнію:

1. Fm $\bar{3}$ m | (конденсація Γ_{4-} моди, напр. P2) | Imm2 | I $\bar{4}$ m2 | F $\bar{4}3$ m (3C);
2. Fm $\bar{3}$ m | (конденсація Γ_{4-} моди, напр. P1) | I4mm | (конденсація N₂ моди, напр. P5) | C_c | F $\bar{4}3$ m (3C).

Усі декомпресовані структури були стиснені назад під тиском 120–250 GPa та при температурах моделювання 300–1200 К. Було показано, що чим вище температура моделювання, тим нижчий тиск переходу.

Представлене в роботі поєднання FPMD моделювання з аналізом симетрії переходних структур є ефективним підходом для визначення проміжних станів

під тиском або при декомпресії. При такому підході немає потреби обчислювати загальну енергію великої кількості різних структур, щоб запропонувати можливий шлях переходу.

Запропонований структурний аналіз може бути застосований для ідентифікації проміжних станів, які виникають під час фазових переходів інших подібних структур під тиском та при декомпресії.

4. Стабільність та механічні властивості **TiC-SiC, NbC-SiC сплавів**

4.1. Огляд літератури

Керамічні матеріали на основі SiC мають хорошу твердість і зносостійкість при високих температурах, однак вони є недостатньо надійними для певних застосувань через їхню низьку в'язкість руйнування. Багато досліджень показують, що додавання металічних карбідів до SiC може не тільки підвищити значення в'язкості руйнування, а й, за певних умов, покращує інші фізичні властивості. Таким чином, можна отримати матеріали з високою твердістю та зносостійкістю, хорошою термостійкістю і тепlopровідністю. Тому вони широко використовуються як захисні покриття, електричні контакти, сонячні елементи, електрохімічні суперконденсатори, паливні елементи [1, 2, 4, 93, 94]. Серед карбідів переходних металів NbC та TiC є матеріалами з унікальним поєднанням фізичних властивостей, які часто використовують для формування сплавів Me-Si-C.

Система Ti-Si-C була вивчена в роботах [95–98]. Її потрійна діаграма була побудована при тиску 1 atm [95]. Фази $Ti_{n+1}SiC_n$, відомі як MAX-фази, були ретельно проаналізовані в роботі [96]. Встановлено, що сплави TiC-SiC можна розглядати як метастабільні тверді розчини [97, 98].

Система Nb-Si-C була вивчена в роботах [93, 94, 99, 100]. Її потрійна діаграма була побудована при 1573 K в роботі [99]. Автори робіт [93, 94, 100] експериментально вивчали тонкі плівки Nb-Si-C, в яких система знаходилась в аморфному і нанокомпозитному станах. В роботі [94] теоретично моделювали гетероструктури NbC-SiC. В роботі [100] встановлено, що в системах SiC-NbC, SiC-TiC і SiC-ZrC можуть утворюватись відповідні тверді розчини.

Попри те, що в літературі є певні дослідження потрійних систем Me-Si-C

(Me – Ti, Nb), теоретичних даних про їхні тверді розчини ($\text{Me}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$) немає. Тому з метою заповнення прогалин в теоретичних дослідженнях невпорядкованих твердих розчинів TiC-SiC (NbC-SiC), в яких атоми Ti і Si (Nb і Si) розподілені випадковим чином між вершинами кристалічної ґратки, були проведені першопринципні розрахунки для визначення їхньої стійкості, фазових діаграм та механічних властивостей.

4.2. Особливості розрахунків

Карбіди титану та ніобію кристалізуються зі структурами типу NaCl (просторова група Fm-3m , № 225). Карбід кремнію існує приблизно у 250 кристалічних політипах. Однією з найбільш відомих структур SiC є кубічна вюрцитна структура ($\text{B}3\text{-SiC}$, просторова група F-43m , № 216). Зважаючи на це, можна припустити, що багаті на TiC сплави $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ будуть мати структуру $\text{B}1$, тоді як сплави, насичені SiC , будуть кристалізуватися зі структурою $\text{B}3$. Тому дослідно досліджувати стабільність твердих розчинів TiC-SiC як з $\text{B}1$, так і з $\text{B}3$ структурами. Як буде показано нижче, тверді розчини $\text{B}1\text{-NbC-SiC}$ нестабільні на широкому проміжку концентрацій, тому аналогічний до системи TiC-SiC сумісний аналіз $\text{B}1\text{-B}3$ структур NbC-SiC сплавів не проводився.

В наших розрахунках ми використали 64-атомні суперкомірки $\text{Ti}_{32-n}\text{Si}_n\text{C}_{32}$ та $\text{Nb}_{32-n}\text{Si}_n\text{C}_{32}$ ($n = 0, 8, 16, 24, 32$), котрі моделювали сплави $\text{B}1$ - і $\text{B}3\text{-Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ та $\text{B}1\text{-Nb}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$. Всі склади невпорядкованих сплавів були згенеровані за допомогою SQS алгоритму [101].

Параметри розрахунків представлені в розділі 1.4. Від вказаних раніше параметрів відрізнялась М-П сітка (4 2 2).

4.3. TiC-SiC

4.3.1. Енергія змішування та структурні параметри

Структурні параметри В1 та В3 сплавів TiC-SiC після структурної оптимізації в залежності від складу представлені на рис. 4.1. Розраховані параметри мають позитивне відхилення від закону Вегарда для всіх складів, за винятком В3-Ti_{0.25}Si_{0.75}C, для якого спостерігається негативне відхилення. Як правило, позитивне відхилення від закону Вегарда свідчить про нестабільність твердих розчинів. Розраховані структурні параметри для В1-TiC (4.3194 Å) та В3-SiC (4.379 Å) добре узгоджуються з наявними експериментальними значеннями, що дорівнюють 4.319 Å та 4.348 Å відповідно [102].

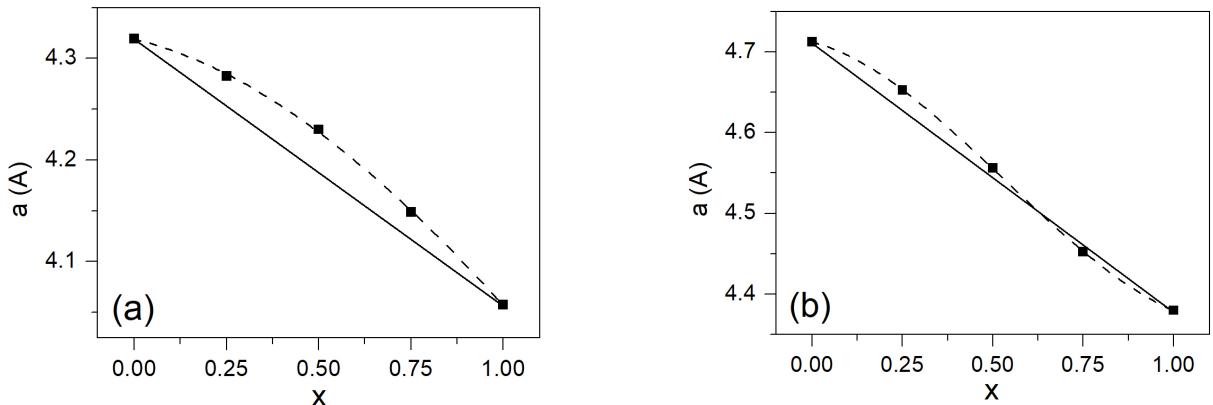


Рис. 4.1. Залежність структурного параметра a твердих розчинів В1 (а) і В3 (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ від їхнього складу. Суцільні лінії відповідають закону Вегарда.

Стабільність твердих розчинів для певної концентрації x визначається значенням енергії змішування:

$$E_{mix}(x) = E(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}) - xE(\text{SiC}) - (1-x)E(\text{TiC}). \quad (4.1)$$

Енергія змішування сплавів В1 та В3 представлена на рис. 4.2, і, як бачимо, вона позитивна для обох сплавів, що вказує на те, що дані тверді розчини

нестабільні та можуть розкладатися на TiC та SiC.

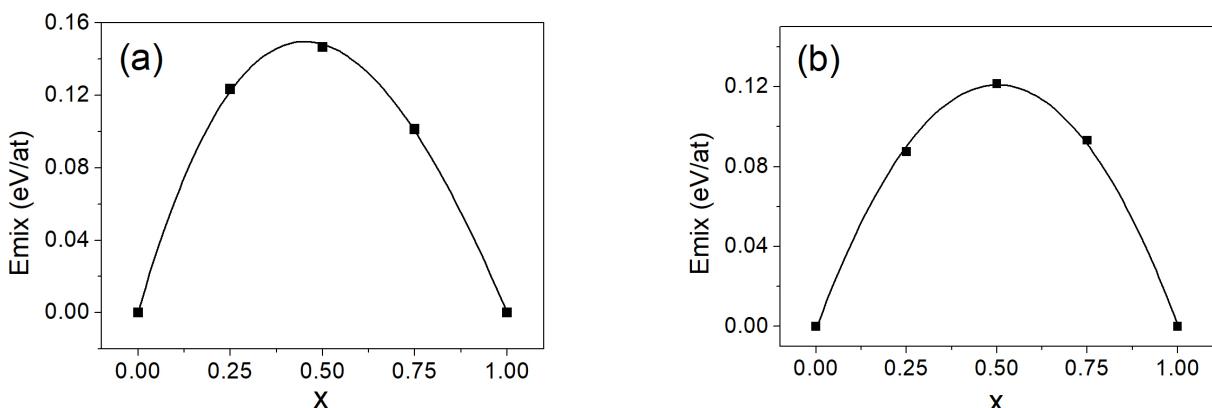


Рис. 4.2. Залежність енергії змішування твердих розчинів B1 (a) і B3 (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ від їхнього складу.

4.3.2. Фононні спектри та їхній вплив на стабільність

Розрахована PHDOS ($g_{\text{alloy}}(\omega)$) для сплавів B1 і B3 $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ та їхня середньозважена PHDOS ($g_{\text{av}}(\omega)$) показані на рис. 4.3. Існує певна різниця між $g_{\text{alloy}}(\omega)$ і $g_{\text{av}}(\omega)$, а саме для кожного складу твердих розчинів $g_{\text{av}}(\omega)$ зміщується в бік більшого ω . Слід зазначити, що чим більша PHDOS на високих частотах, тим негативнішим є значення вільної вібраційної енергії [64]. Цей факт забезпечує стабілізацію твердих розчинів при високій температурі. Як для B1-TiC, так і для B3-SiC отримані результати добре узгоджуються з даними інших теоретичних досліджень [103, 104].

На рис. 4.4 показані обчислені бінодаль та спінодаль для $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ із врахуванням вкладу фононної компоненти та без нього. Бачимо, що фононна складова енергії Гіббса сильно зменшує критичні температури для бінодальної та спінодальної кривих.

Енергію утворення твердих розчинів B1 і B3 TiC-SiC розраховували для того, щоб дослідити стійкість сплавів $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$. Енергія утворення визначається наступним чином:

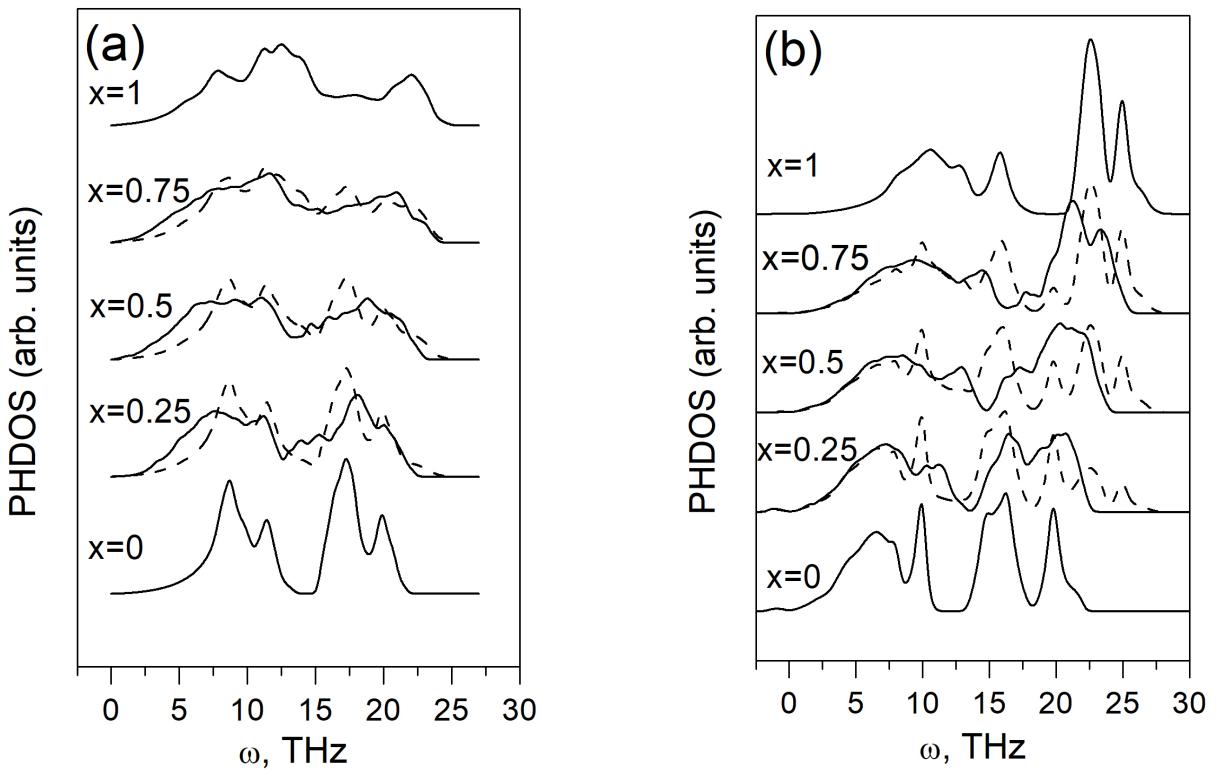


Рис. 4.3. Залежність густини фононних станів (PHDOS) твердих розчинів B1 (a) і B3 (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ від їхнього складу. Пунктирною лінією показане середньозважене значення.

$$E_f(x) = E_{\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}} - xE_{\text{Si}} - (1-x)E_{\text{Ti}} - E_C, \quad (4.2)$$

де $E_{\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}}$ – повна енергія сплаву, E_{Si} , E_{Ti} , E_C – повна енергія кубічного Si, гексагонального Ti, гексагонального C. Повна енергія сплаву містить три компоненти:

$$E_{\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}} = E_{\text{relax}} + E_{\text{conf}} + E_{\text{ph}}, \quad (4.3)$$

де E_{relax} – повна енергія після релаксації, $E_{\text{conf}} = 1/2RT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$ – ентропійна складова, а E_{ph} – фононна складова повної енергії. Для загальної енергії Si, Ti і C $E_{\text{conf}} = 0$, оскільки вони складаються з одного компонента. E_{conf} і E_{ph} рівні нулю при $T = 0$ K, тому і ентропія, і фононні

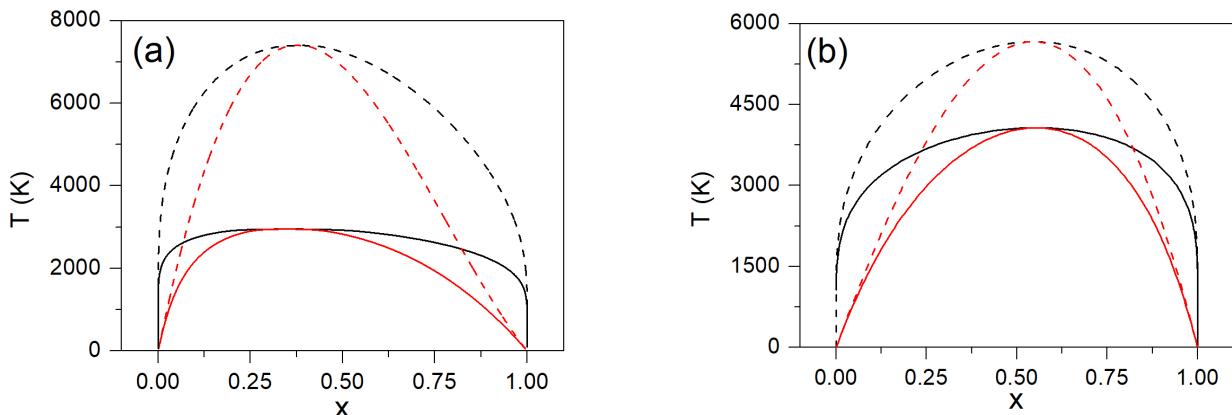


Рис. 4.4. Розраховані бінодаль (чорні суцільні лінії) та спінодаль (червоні суцільні лінії) твердих розчинів B1 (а) і B3 (б) $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$. Бінодаль і спінодаль, розраховані без врахування фононної компоненти, позначені пунктирними лініями.

внески можуть стабілізувати сплави при вищих температурах.

Результати, наведені на рис. 4.5, вказують, що при 0 К структура B1 енергетично сприятлива при $0 \leq x < 0.5$, тоді як при $0.5 \leq x \leq 1$ сприятливою стає B3 структура. З підвищенням температури перетин залежностей енергії формування B1 і B3 зміщується у бік більших значень x . Наприклад, при $x = 0.5$ і $T = 3000$ К вже структура B1 стає сприятливою.

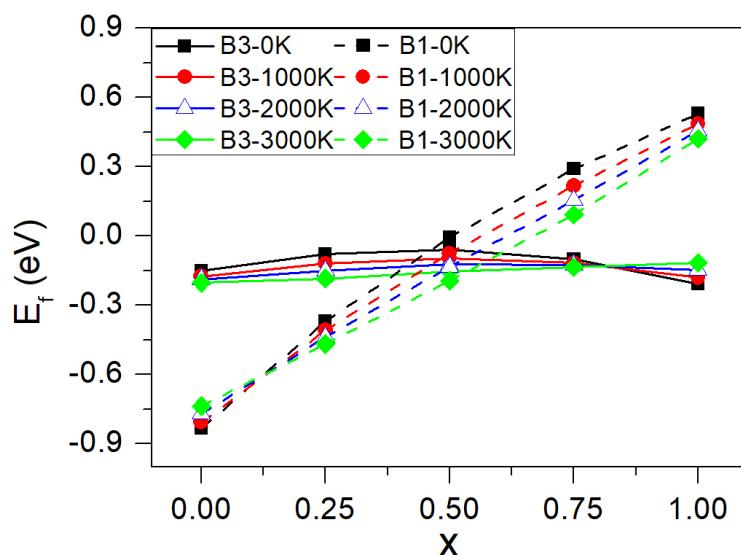


Рис. 4.5. Залежність енергії формування B1 та B3 $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ від складу та температури.

Наявні експериментальні дані щодо енергії формування для B1-TiC характеризуються досить великою дисперсією, отриманою внаслідок використання різних експериментальних методик [105–109]. На рис. 4.6 видно, що обчислена залежність $E_f(T)$ у широкому діапазоні температур досить добре узгоджується з наявними експериментальними даними. Експериментальні дані для B3-SiC мають ще більшу дисперсію, ніж для B1-TiC [110]. Тому у даній роботі ми не порівнювали наші результати для E_f з експериментальними даними по B3-SiC.

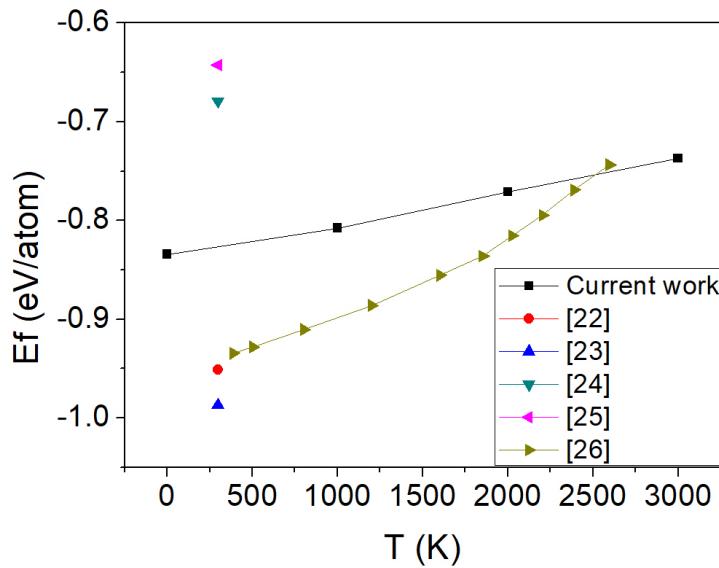


Рис. 4.6. Залежність енергії формування B1-TiC від температури.

Оскільки структура $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ залежить від складу, бінодаль і спінодаль повинні бути обчислені таким чином, щоб задовольнити граничні умови: структура B1 повинна реалізовуватись для багатьох на TiC сплавів, а структура B3 – для багатьох на SiC. Ми вважали, що для проміжних складів буде реалізовуватись та структура, енергія формування якої менше. Така вимога є природною і задовольняє вищезазначені граничні умови. Спінодаль і бінодаль для енергетично вигідних структур були розраховані з урахуванням результатів, представлених на рис. 4.4 і 4.5, і показані на рис. 4.7. Видно, що при $T < 3000$ К розпад за спінодальним та бінодальним механізмами призводить до наступного поділу фаз: B1 $E_{\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}}$ для $x \approx 0.0\text{--}0.125$ і B3 $E_{\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}}$ для $x \approx 0.95\text{--}1.0$. На

жаль, в літературі ми не змогли знайти жодних експериментальних результатів про розпад $Ti_{1-x}Si_xC$ сплавів із зайнятою вуглецевою підграткою. Однак, було показано, що сплав $E_{Ti_{1-x}Si_xC_y}$ ($y \approx 0,8$) розпадається на B1-TiC і B3-SiC при 1373 K [111], відповідно до нашого передбачення.

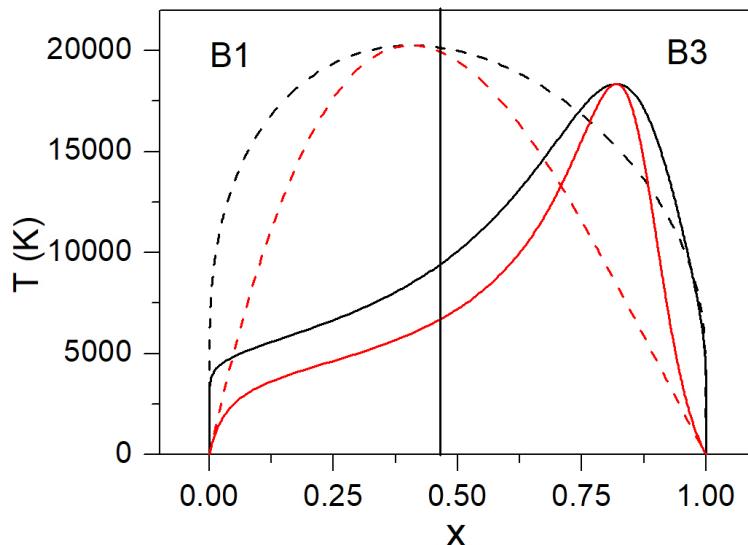


Рис. 4.7. Розраховані бінодаль (чорна суцільна лінія) та спінодаль (суцільна червона лінія) для енергетично вигідних структур твердих розчинів $Ti_{1-x}Si_xC$ серед B1 і B3. Пунктирними лініями позначені спінодаль і бінодаль, розраховані без фононного вкладу.

4.3.3. Механічні властивості

Для дослідження механічних властивостей твердих розчинів $TiC-SiC$ були розраховані пружні константи C_{ij} . Об'ємний модуль (B), модуль зсуву (G), модуль Юнга (E), а також температуру Дебая (Q_D) та твердість за Віккерсом (H_V) розраховували як функції складу твердих розчинів з використанням обчислених значень C_{ij} . У табл. 4.1 і 4.2 та на рис. 4.8 представлено пружні константи та модулі в залежності від складу твердих розчинів. Для кінцевих членів, B1-TiC та B3-SiC, розраховані результати добре узгоджуються з даними інших експериментальних та теоретичних досліджень, що підтверджує правильність обраної схеми обчислень.

Таблиця 4.1. Пружні модулі C_{ij} , модулі В, G, Е (GPa), температура Дебая Q_D (К) і твердість за Віккерсом H_V (GPa) для В1-TiC

	C_{11}	C_{12}	C_{14}	B	G	E	Q_D	H_V
Ця робота	528	127	170	263	183	446	929	24.3–27
Теорія	510 ^a	119 ^a	168 ^a	244 ^a	179 ^a	455 ^b	944 ^b	34 ^j
	519 ^b	115 ^b	183 ^b	249 ^b	190 ^b			
	522 ^c	102 ^c	129 ^c	242 ^c				
Експеримент	500 ^d	113 ^d	175 ^d	242 ^d	182 ^d	449 ^h	929 ^g	25.2 ⁱ
	513 ^e	106 ^e	178 ^e	243 ^f	184 ^g			

^a - [112], ^b - [113], ^c - [114], ^d - [115], ^e - [116], ^f - [117], ^g - [118], ^h - [119], ⁱ - [120], ^j - [121].

Таблиця 4.2. Пружні модулі C_{ij} , модулі В, G, Е (GPa), температура Дебая Q_D (К) і твердість за Віккерсом H_V (GPa) для В3-SiC

	C_{11}	C_{12}	C_{14}	B	G	E	Q_D	H_V
Ця робота	383	127	240	213	186	433	1147	27.5–32
Теорія	420 ^a	126 ^a	287 ^a	223 ^a	219 ^a	496 ^a	1145 ^e	
	352 ^b	140 ^b	232 ^b	211 ^b	169 ^b	401 ^b	1230 ^f	
Експеримент	390 ^c	142 ^c	256 ^c	225 ^d	192 ^d	448 ^d	1200 ⁱ	26.3–36.8 ^g 25–31 ^h

^a - [122], ^b - [123], ^c - [124], ^d - [125], ^e - [126], ^f - [127], ^g - [128], ^h - [129], ⁱ - [130].

Як видно з рис. 4.8, не спостерігається посилення міцності для проміжних композицій, оскільки залежність модулів пружності, твердості за Віккерсом і температури Дебая має негативні відхилення від лінійності. Ці результати узгоджуються з тими, про які повідомляється в [131], де для суперкомірок TiN-Si_xN_y було показано, що вони завжди мають менші значення пружних констант і модулів, ніж кристалічний TiN. Ми припускаємо, що така поведінка механічних характеристик пов'язана з дестабілізацією твердих розчинів TiC-SiC. Навпаки, тверді розчини карбідів та нітридів перехідних металів з негативними значеннями енергії змішування демонструють посилення міцності для проміжних концентрацій [1, 6].

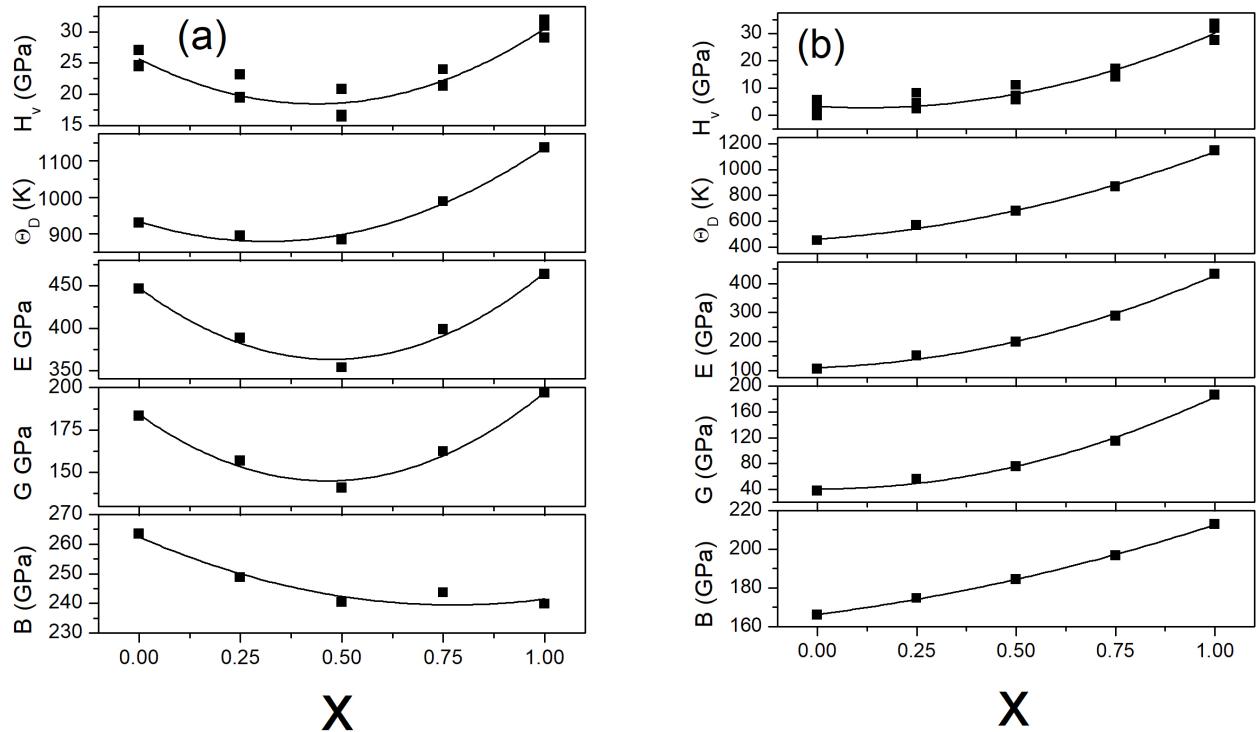


Рис. 4.8. Пружні модулі, температура Дебая, твердість за Віккерсом для твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ зі структурою B1 (а) і B3 (б).

Як відомо, відношення B/G пов'язане з пластичністю (крихкістю) і його критичне значення, яке розділяє пластичні та крихкі матеріали, становить приблизно 1.75 [59]. Обчислені нами відношення B/G становлять 1.44 і 1.14 для B1-TiC та B3-SiC відповідно, що класифікує обидва матеріали, а також їхні тверді розчини як крихкі.

Відношення напруження-деформація для зсуву в напрямку $(110)[1-10]$ для $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$, $x = 0.0, 0.5$ та 1.0 , представлені на рис. 4.9. Видно, що ідеальна міцність для B3-TiC дуже низька – 4 GPa. Це узгоджується з низьким значенням модуля зсуву – 40 GPa і вказує на структурну нестабільність цієї фази. Відзначимо кореляцію між ідеальною міцністю на зсув і розрахованою твердістю за Віккерсом. Зокрема, обидві характеристики надзвичайно низькі для B3-TiC та збільшуються при наближенні до B1-TiC та B3-SiC з від'ємним відхиленням від лінійності (пор. рис. 4.8 і 4.9).

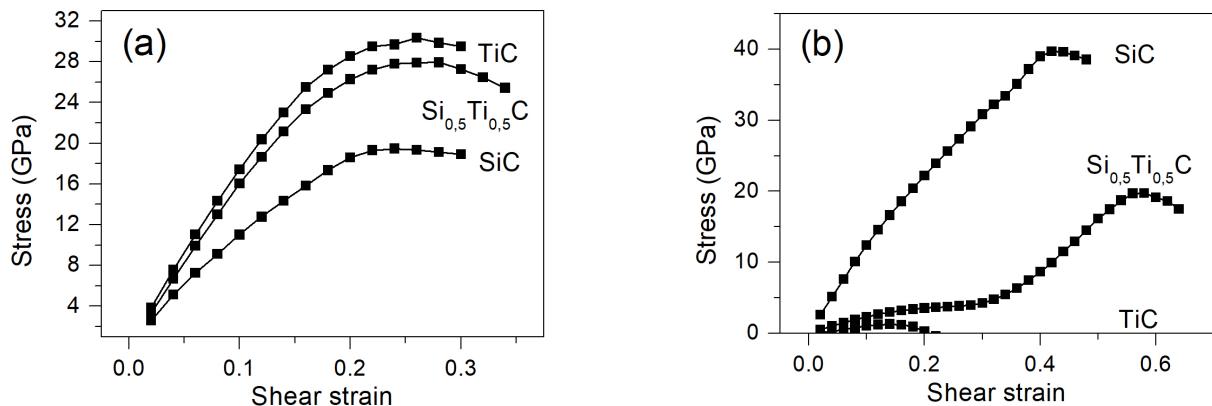


Рис. 4.9. Залежність напруження від деформації для твердих розчинів $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}$ зі структурами B1 (a) і B3 (b) в напрямку [110][1–10]

Рис. 4.10 демонструє тривимірну поверхню модуля Юнга та модуля зсуву для енергетично сприятливих структур (B1-TiC, B3- $\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{C}$ і B3-SiC) при $T = 0$ К. Для розрахованого модуля пружності спостерігається анізотропний розподіл. Просторові розподіли модулів структур B1 і B3 помітно відрізняються. Зокрема, для B1-TiC модуль Юнга максимальний у напрямку [100], тоді як для твердих розчинів B3 – у напрямку [111]. Разом з тим модуль зсуву максимальний в напрямку [110] для B1-TiC, а для B3 – у напрямку [100]. Виявлено анізотропія модулів пружності для B1-TiC і B3-SiC узгоджуються з просторовими розподілами модулів пружності для цих фаз, отриманих в інших дослідженнях [113, 132].

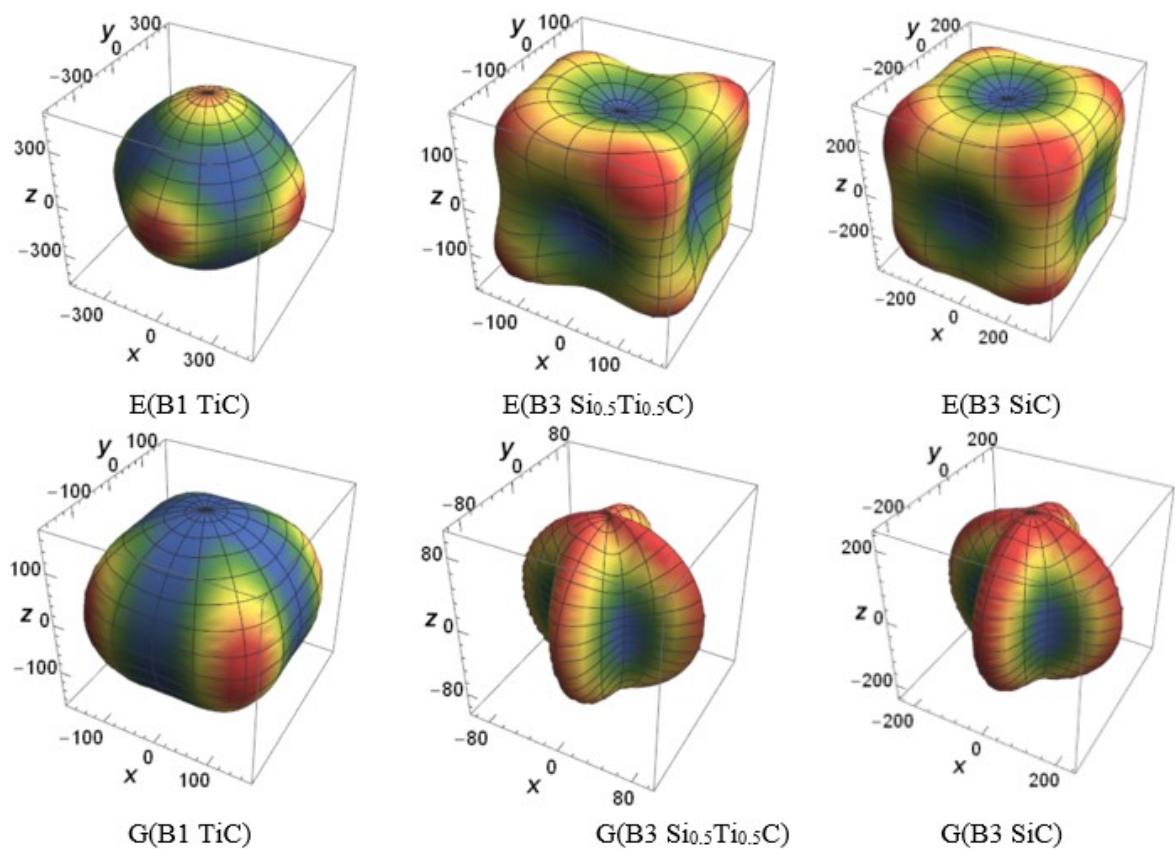


Рис. 4.10. Просторовий розподіл модуля Юнга і модуля зсуву для B1-TiC, B3-Ti_{0.5}Si_{0.5}C i B3-SiC

4.4. NbC-SiC

У попередньому розділі були розглянуті стійкість та механізми спінодального та бінодального розкладання сплавів TiC-SiC. У цьому розділі ми проведемо подібний аналіз для сплавів NbC-SiC.

4.4.1. Енергія змішування та структурні параметри

На рис. 4.11 представлено параметр гратки NbC-SiC після структурної оптимізації в залежності від складу твердих розчинів. Суцільна лінія відповідає закону Вегарда. Наші розрахунки показали відхилення значень структурного параметра **a** у позитивному напрямку, що зазвичай свідчить про розділення фаз.

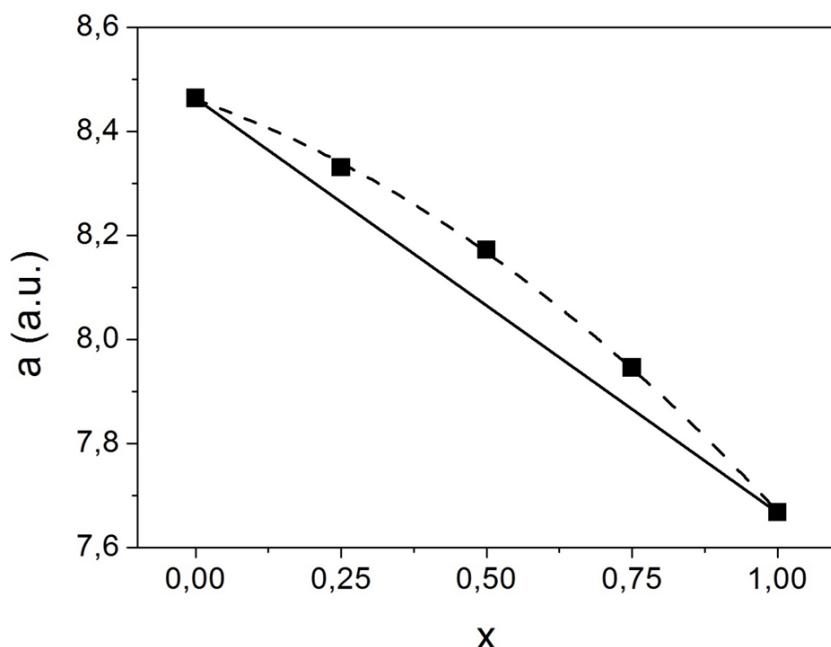


Рис. 4.11. Залежність структурного параметра **a** для твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ від їхнього складу.

Результати розрахунку енергії формування при 0 К показані на рис. 4.12. Енергія формування визначалась аналогічно до сплавів TiC-SiC (4.2). Обчислена енергія формування має позитивне відхилення від лінійної залежності. Отже, можна вважати, що для NbC і SiC формування твердих розчинів при

0 К є енергетично невигідним. Однак, при скінченних температурах сплави можна стабілізувати для деяких діапазонів x .

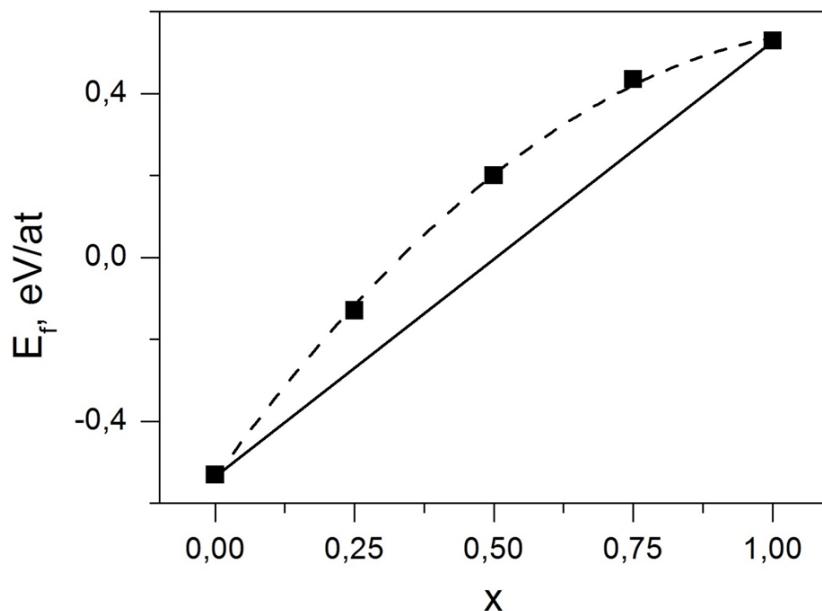


Рис. 4.12. Залежність енергії формування для твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ від їхнього складу.

4.4.2. Термодинамічна та механічна нестабільноті

Стійкість твердих розчинів при скінченній температурі може бути проаналізована за допомогою вільної енергії змішування Гіббса, яка містить ентальпію змішування, ентропію та фононну компоненту. Тому, наступним кроком нашого дослідження було обчислення щільності фононних станів при 0 К для сплавів різного складу. Як відомо, фононна компонента сильно впливає на стабільність твердих розчинів при скінченній температурі. На рис. 4.13 представлена розраховані РНДОС при $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$. Зазначимо, що для деяких складів існують уявні частоти (діапазон РНДОС з негативними хвильовими числами). Наявність уявних частот вказує на те, що тверді розчини динамічно нестабільні.

Щоб пояснити причину динамічної нестабільноті, були проведені обчислення фононної щільності станів В1-SiC для різних параметрів гратки, результати яких представлені на рис. 4.14. Для кожного складу твердих розчинів ми ви-

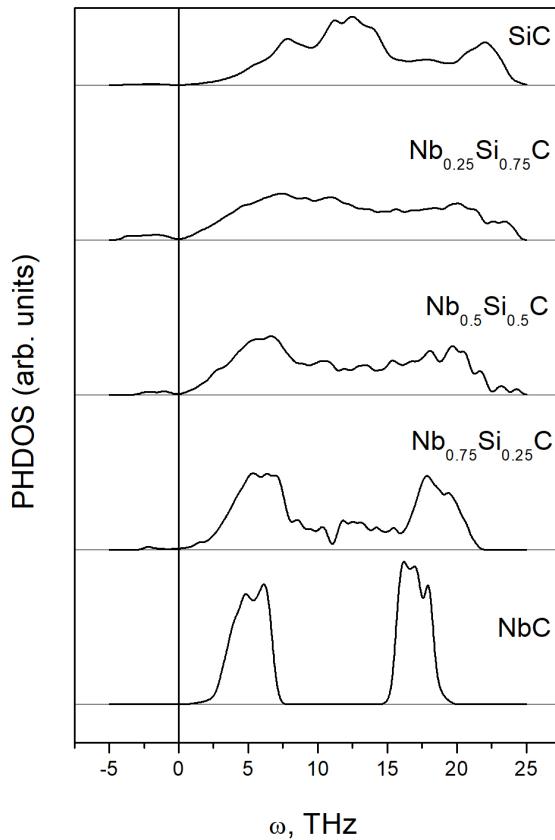


Рис. 4.13. Розрахована щільність фононних станів (PHDDOS) для твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$.

користували параметри гратки, отримані при релаксації, та розраховували PHDOS для B1-SiC. Таким чином, ми оцінили вплив структурного параметра на стійкість SiC. Ми виявили, що для B1-SiC з параметром гратки, рівним параметру гратки сплавів зі складом $x = 0.5, 0.25$ та 0.0 , існує діапазон PHDOS з негативними хвильовими числами. Це означає, що головну роль у динамічній нестабільності твердих розчинів відіграє саме динамічна нестабільність підгратки B1-SiC при збільшенні параметра гратки. Ці результати добре узгоджуються з даними фононних розрахунків для досліджуваних сплавів (пор. рис. 4.13, 4.14). Оскільки було виявлено динамічну нестабільність на етапі розрахунку щільностей фононних станів, то аналіз енергії формування твердих розчинів, а також побудова спінодальної та бінодальної кривих нами не проводилась.

В роботі також було досліджено пружні властивості твердих розчинів. На рис. 4.15 показано обчислений об'ємний модуль, модуль зсуву та модуль Юнга

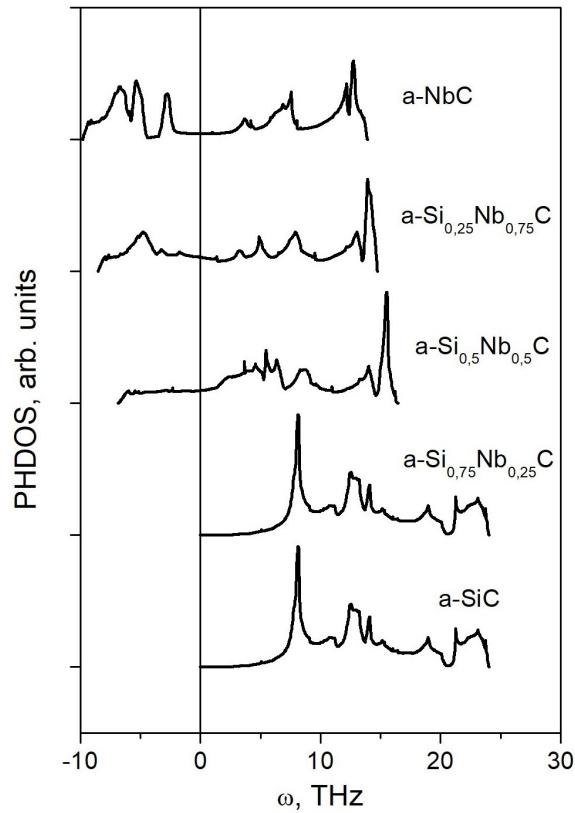


Рис. 4.14. Розрахована щільність фононних станів (PHDDOS) для SiC зі структурним параметром, що відповідає досліджуваним твердим розчинам $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$.

в залежності від складу твердих розчинів. Видно, що модулі пружності мають мінімум при $x = 0.5$.

Також важливо відзначити, що об'ємний модуль В, визначений за пружними константами для $x = 0.75$, має від'ємне значення (-542.23). Ми перевірили стабільність фази, проаналізувавши пружні константи. Добре відомо, що структура буде стабільною за умови, що всі власні значення матриці жорсткості будуть позитивними [133]. Для $x = 0.75$ власні значення становлять -471.77, 475.56, 172.43, 127.75, 98.43, 75.39. Ми бачимо, що одне з власних значень є негативним, тому $\text{Si}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{C}$ є нестабільним.

Експерименти показали, що фаза B1-SiC при високих температурах дійсно відокремлюється від сплавів $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ через їхню нестабільність [94], що підтверджує отримані нами результати.

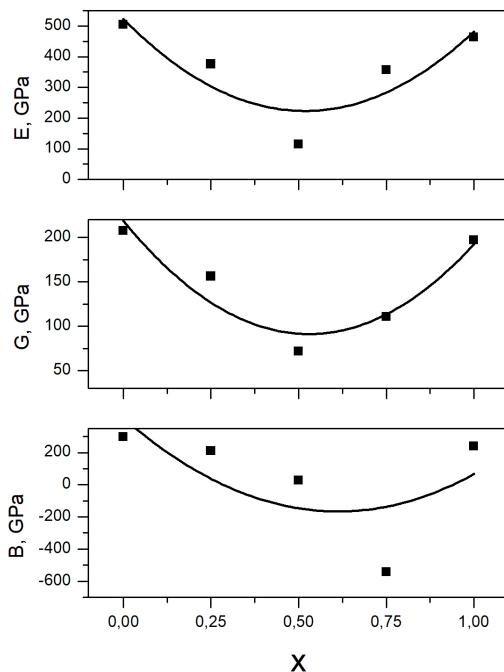


Рис. 4.15. Розраховані модуль Юнга (E), модуль зсуву (G) та об'ємний модуль (B) для твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}$.

Отже, враховуючи результати розрахунків, представлених у цьому розділі, ми можемо зробити висновок, що, з огляду на залежність параметра ґратки і енергії формування від складу, тверді розчини NbC-SiC будуть нестабільними при $T = 0$ К. На додаток, розрахунки фононних станів показали, що тверді розчини з $x = 0, 0.25, 0.5$ будуть термодинамічно нестабільними при вищих температурах. А тверді розчини з $x = 0.75$ будуть механічно нестабільними. Таким чином, наші розрахунки показали, що тверді розчини TiC-NbC будуть нестабільними на великому проміжку концентрацій, що унеможливлює їхній синтез і практичне використання.

4.5. Висновки

В цій главі були проведенні першопринципні дослідження стабільності, механічних властивостей та термодинамічних характеристик твердих розчинів TiC-SiC та NbC-SiC. Розглядалися 64-атомні суперкомірки, згенеровані за допомогою SQS алгоритму.

Були досліджені фазові діаграми та механічні властивості невпорядкованих твердих розчинів TiC-SiC зі структурами В1 та В3. Показано, що параметр ґратки та енергія змішування демонструють позитивне відхилення від лінійності. При температурі нижче 3000 К розкладання твердих розчинів відбувається за спінодальним і бінодальним механізмами та призводить до наступного поділу фаз: В1- $Ti_{1-x}Si_xC$ для $x \sim 0.0-0.125$ та В3- $Ti_{1-x}Si_xC$ для $x \sim 0.95-1.0$. Енергія формування, як функція складу та температури, вказує на те, що сплави В1 є енергетично вигідними в діапазоні $0 \leq x < 0.5$, тоді як сплави В3 – в діапазоні $0.5 \leq x \leq 1.0$. Не було виявлено посилення міцності проміжних композицій щодо граничних карбідів. Значення відношення В/G чітко вказують на те, що невпорядковані тверді розчини TiC-SiC повинні бути крихкими.

З метою дослідження стабільності сплавів NbC-SiC зі структурою В1 були вивчені параметр ґратки, енергії формування, фононні спектри та пружні константи. Параметр ґратки та енергія формування показали позитивне відхилення від закону Вегарда при $T = 0$ K, що свідчить про нестабільність сплавів. Присутність уявних частот у фононних спектрах вказує на динамічну нестабільність сплавів $Si_xNb_{1-x}C$ з $x = 0.5, 0.25$ та 0.0 . Ми припускаємо, що головною причиною нестабільності сплаву є динамічна нестабільність В1-SiC, викликана збільшенням розмірів комірки при сплавленні з NbC. Розрахунки пружних констант та модулів показали, що при $x = 0.75$ структура є пружно нестабільною. Отже, проміжні склади NbC-SiC сплавів є динамічно та еластично (механічно) нестабільними. Але ми не виключаємо, що вони можуть бути стабільними (динамічно та механічно) зі складами близькими до NbC або SiC.

5. Стійкість і механічні властивості твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів

5.1. Огляд літератури

Карбіди та нітриди перехідних металів (ПМ) зі структурою В1 привертають велику увагу дослідників через свої унікальні фізичні властивості, а саме високу твердість та температуру плавлення, а також значну корозійну стійкість в агресивних середовищах [134–136]. Ці властивості роблять їх придатними для багатьох застосувань, таких як покриття для стінок термоядерних реакторів, а також як захисні та зносостійкі покриття для різальних інструментів [9].

Однією із важливих особливостей карбідів та нітридів ПМ є їхня здатність до утворення невпорядкованих твердих розчинів заміщення ($M_{1-x}M_2_xX$; M_1, M_2 – ПМ; $X = C$ або N ; $0 \leq x \leq 1$) [9, 135, 136]. Деякі потрійні сплави стійкі й при кімнатній температурі, інші – розкладаються при певних температурах відповідно до спінодального та бінодального механізмів [9, 10]. Таке фазове розділення відбувається, коли відпал твердого розчину проводять при температурі нижче критичної (T_c). Оскільки карбіди та нітриди перехідних металів є абсолютно змішуваними, вони часто показують екстремальні властивості для потрійних композицій. Збільшення твердості для $TiC-NbC$, $ZrC-NbC$, $VC-TaC$, $VC-NbC$ та $TaC-NbC$ спостерігали для проміжних концентрацій [9]. Автори [9, 10] припускають, що змішування карбідів ПМ з однаковою валентною концентрацією електронів має призвести до посилення міцності. Тому дослідження властивостей твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів представляє значний інтерес.

Структурно-механічні властивості сплавів карбідів перехідних металів до-

сліджувались в рамках першопринципного підходу, що базується на теорії функціоналу густини [137–145]. Вперше було досліджено стійкість змішаних карбідів IV групи ПМ у [137]. Там показано, що ці фази мають позитивне значення енергії змішування, а тверді розчини розкладаються на фракції, багаті кінцевими членами (TiC , ZrC та HfC).

Термодинамічні властивості суміші карбідів Cr , Hf , Nb , Ta , Ti , V і Zr досліджували за допомогою методу CALPHAD [138]. Для цього ряд параметрів для потрійних карбідних сплавів визначали, використовуючи експериментальні та теоретичні дані. Фазові діаграми для $NbC-VC$, $HfC-TiC$, $TaC-VC$ і $TiC-ZrC$ були розраховані та проаналізовані в роботі [138]. Фазові діаграми, отримані з перших принципів для $HfC-TiC$, $TiC-ZrC$ та $HfC-ZrC$ сплавів, прогнозують розриви змішуваності при критичних температурах 2120, 2695 та 185 К відповідно [139].

Пружні властивості $ZrC-NbC$ були вивчені в роботах [140–143], де було показано, що модуль зсуву досягає максимального значення при переході від ZrC до NbC . Також був запропонований критерій для зміщення твердого розчину: твердість досягне максимального значення за умови, що його концентрація валентних електронів (VEC) буде близькою до 8.4 [140]. Автори [144, 145] досліджували енергії змішування та пружні властивості $TiC-ZrC$, $TiC-HfC$ і $ZrC-HfC$. Екстремальна залежність модуля зсуву від концентрації була знайдена лише для системи $TiC-ZrC$. Для цієї системи було також показано, що утворення вуглецевих вакансій суттєво знижує критичну температуру [146].

Проведений огляд літератури показує, що дослідження стійкості і механічних властивостей твердих розчинів на основі карбідів ПМ є неповним, зокрема:

1. Механічні властивості $TiC-HfC$ та $TiC-TaC$ взагалі не досліджувались.
2. Першопринципні дослідження стійкості невпорядкованих потрійних сплавів на основі карбідів ПМ місцями неповні.
3. Походження стабілізації сплавів щодо кінцевих компонентів не з'ясовані.

У цій главі ми маємо на меті знайти відповідь на вищезазначені питання. Акцент буде зроблений на твердих розчинах TiC-HfC і TiC-TaC з метою дослідження їх фазової стійкості, фазових діаграм та механічних властивостей. Сплави карбідів ПМ групи IV, V та частково VI (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta і W) обрані, щоб вивчити загальні тенденції щодо стійкості сплавів карбідів до розпаду. Ми не розглядаємо карбіди хрому та молібдену, оскільки CrC не кристалізується в структурі B1, а MoC може бути синтезований лише при дефіциті атомів вуглецю [134, 135].

5.2. Особливості розрахунків

Скалярно-релятивістські розрахунки зонної структури проводились за допомогою DFT в апроксимації LDA з використанням першопринципного коду Quantum ESPRESSO для 32- та 64-атомних суперкомірок M1C-M2C, що являють собою структуру B1. Всі склади невпорядкованих сплавів були згенеровані за допомогою SQS алгоритму.

Параметри розрахунків представлені в розділі 1.4. Від вказаних раніше параметрів відрізнялась М-П сітка (4 3 2).

5.3. Тверді розчини TiC-HfC та TiC-TaC

5.3.1. Вплив фононів на стабільність твердих розчинів

У табл. 5.1 представлена обчислені нами структурні параметри, модулі пружності, температура Дебая та твердість за Віккерсом для TiC, HfC і TaC у порівнянні з даними, отриманими в інших експериментальних та теоретичних дослідженнях. Обчислені значення добре узгоджуються з відповідними експериментальними та теоретичними результатами інших авторів, що підтверджує надійність обраних нами обчислювальних процедур.

Таблиця 5.1. Параметр ґратки a , модулі В, G, Е (GPa), температура Дебая Q_D (К) і твердість за Віккерсом H_V (GPa) для TiC, HfC та TaC. Для порівняння представлені відповідні теоретичні (круглі дужки) та експериментальні (фігурні дужки) значення

Фаза	a	B	G	E	Q_D	H_V
TiC	4.334 (4.330) ^a {4.318-4.380} ^b	245 (233-242) ^b {220-310} ^b {246} ^k	179 (184,187) ^f {175,198} ^f {180} ^k	432 (439,436,445) ^f {435} ^k	919 (920) ^f {920,977} ^f	25.8 (28.6, ^g 24.7 ^h) {18.8-34} ^j
HfC	4.647 (4.637) ^c {4.640-4.651} ^b	240 (242,200) ^e {238} ^b 218-260 ^e	183 (185-195) ^f {200} ^f	438 (424,461,430) ^f	540 (553,549,543) ^f {656,732} ^f	27.3 (25.5, ^g 26.1 ⁱ) {10.3-26.1} ^j
TaC	4.468 (4.460) ^d {4.440-4.470} ^b	332 (332,345) ^b {318-324} ^b {318} ^l	225 (234,216,202) ^f {214} ^f	551 (567,537,490) ^f {550} ^l	584 (573,616,593) ^f {689,808} ^f	27.2 (29.0, ^g 24.5 ^j) {14.7-26.0} ^j

^a - PDF (065-0971), ^b - [147], ^c - PDF (065-0975), ^d - PDF (065-0282), ^e - [144], ^f - [148], ^g - [149], ^h - [150], ⁱ - [121], ^j - [37], ^k - [6], ^l - [151]

Відхилення об'єму комірок від лінійності (ΔV) для твердих розчинів TiC-HfC і TiC-TaC показано на рис. 5.1. Спостерігається позитивне відхилення для обох потрійних сплавів. Для $Ti_{1-x}Hf_xC$ експериментальна та обчислена залежності $\Delta V(x)$ дуже схожі за формулою, хоча експериментальні значення ΔV є більшими у порівнянні з розрахованими в цій роботі.

Для аналізу стійкості твердих розчинів TiC-HfC і TiC-TaC відносно кінцевих членів ми обчислили їхню енергію змішування (E_{mix}), використовуючи 32-та 64-атомні суперкомірки SQS. Зазначимо, що для простоти, в цьому розділі термін “стійкість твердого розчину” буде означати стійкість твердого розчину відносно кінцевих елементів, а тверді розчини будуть вважатися стабільними (нестабільними), якщо їхні енергії змішування негативні (позитивні). Енергії змішування для $Ti_{1-x}Hf_xC_y$ і $Ti_{1-x}Ta_xC$, як функції складу x та y , показані на рис. 5.2. Оскільки для $Ti_{1-x}Hf_xC$ значення E_{mix} є позитивними, то твердий розчин буде розпадатись нижче T_c , і навпаки, сплави $Ti_{1-x}Ta_xC$ повинні

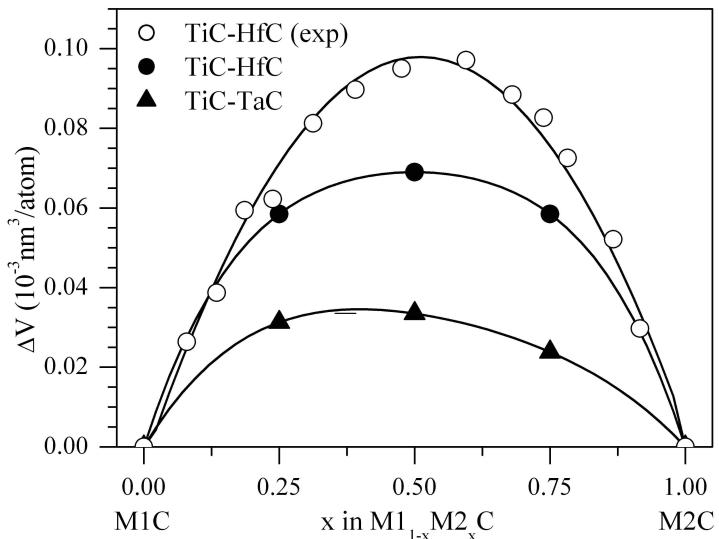


Рис. 5.1. Відхилення об'єму комірок від лінійності (ΔV) для $Ti_{1-x}Hf_xC$ і $Ti_{1-x}Ta_xC$. Для порівняння показана експериментальна залежність для $Ti_{1-x}Hf_xC$ [136].

бути стабільними навіть при 0 K, оскільки енергія їх змішування негативна. Зауважимо, що для $TiC-TaC$ немає кореляції між $E_{mix}(x)$ та $\Delta V(x)$ (див. рис. 5.1 та 5.2). З рис. 5.2 видно, що як 32-, так і 64-атомні випадкові структури забезпечують дуже схожі залежності $E_{mix}(x)$, що дозволяє нам використовувати 32-атомні SQS в наступних розрахунках. Утворення вуглецевих вакансій у $Ti_{1-x}Hf_xC_y$ призводить до зменшення енергії змішування (див. рис. 5.2 а). Подібний вплив вуглецевих вакансій на стійкість невпорядкованих сплавів $TiC-ZrC$ було знайдено у роботі [146]. Як буде показано нижче, зменшення енергії змішування призводить до зниження T_c .

У даній роботі був розрахований розрив у змішуваності для $Ti_{1-x}Hf_xC$, хоча фазова діаграма для цього сплаву була теоретично досліджена в роботі [139]. Мотивацією для цих обчислень стало те, що досі обчислення розривів змішуваності потрійних карбідних сплавів з $VEC = 8$ здійснювались лише за допомогою модельних фононних спектрів та впорядкованих суперкомірок. У нашому підході вібраційні спектри твердих розчинів були розраховані в рамках методу заморожених фононів за допомогою PHONOPY, а сили були обчислені за допо-

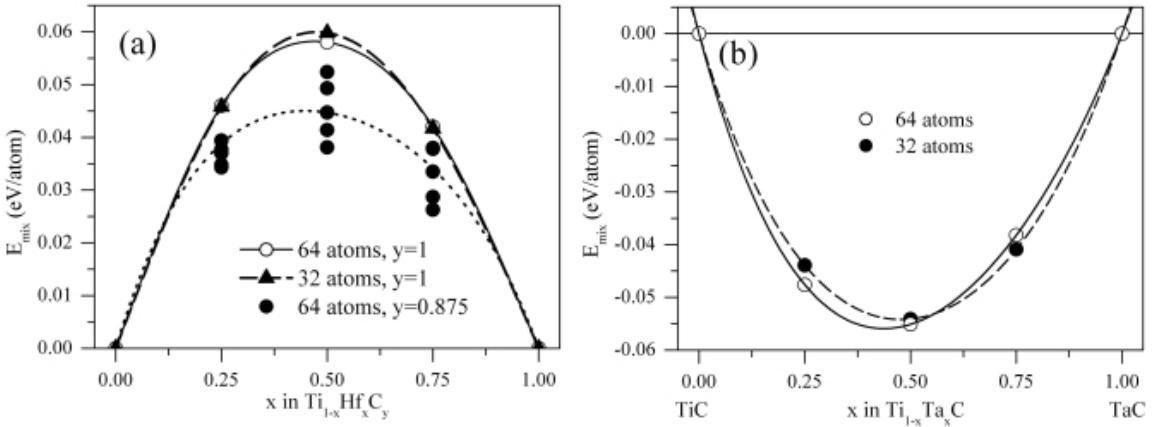


Рис. 5.2. Енергія змішування (E_{mix}) для $Ti_{1-x}Hf_xC_y$ (а) і $Ti_{1-x}Ta_xC$ (б).

могою Quantum ESPRESSO із перших принципів. Ще одна специфіка нашого підходу полягає у використанні суперкомірок SQS для моделювання невпорядкованих твердих розчинів на основі карбідів ПМ. Для $Ti_{1-x}Hf_xC$ ми обчислили залежну від температури вільну енергію Гіббса, яка містила енергію змішування, відповідний фононний внесок, обчислений за допомогою PHONOPY, та конфігураційну ентропію. Розрахунки вільної енергії дозволили нам вивчити бінодальні та спінодальні криві, а також проміжки змішуваності як для стехіометричних, так і нестехіометричних твердих розчинів TiC - HfC . Результати цих розрахунків показані на рис. 5.3. Обчислена нами бінодаль виглядає якісно подібною до отриманої в роботі [139]. Сплави TiC - HfC виявляють майже повну незмішуваність нижче 750 К. Критична температура $T_c = 1975$ К, отримана нами, є трохи нижчою у порівнянні з $T_c = 2120$ К, отриманою в роботі [139], де був використаний інший підхід для розрахунку фононної компоненти. Отримане нами значення T_c досить добре збігається з експериментальними значеннями 1640 К [9] і 2053–2175 К [139]. Фононні внески зменшують T_c приблизно на 30 %, з 2780 до 1975 К. Утворення вуглецевих вакансій призводить до зниження критичної температури з 1975 до 1828 К та до зсуву бінодальної та спінодальної кривих у бік TiC (див. рис. 5.3). Для порівняння, наявність вакансій вуглецю впливає на проміжок змішуваності $Ti_{1-x}Hf_xC$ значно менше, ніж в системі

$Ti_{1-x}Zr_xC$, дослідженій в роботі [146].

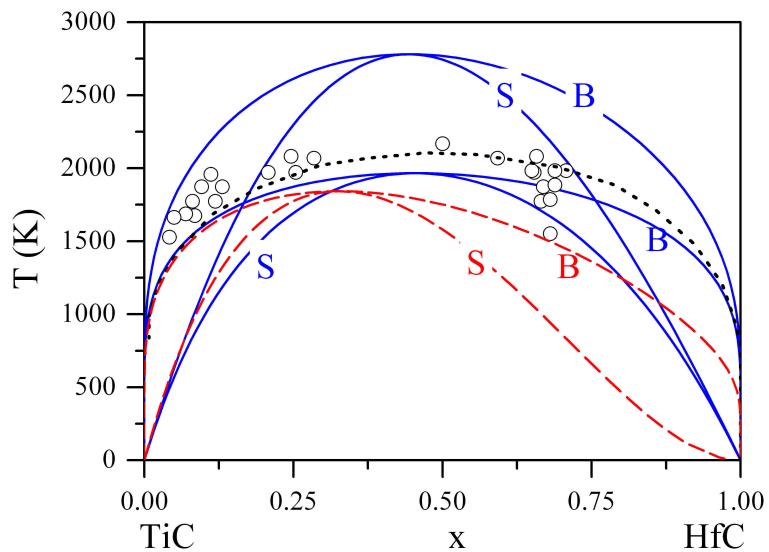


Рис. 5.3. Розраховані фазові діаграми (бінодаль В і спінодаль S) для $Ti_{1-x}Hf_xC$. Суцільні сині криві були обчислені без (верхні криві) і з (нижні криві) внесками фононів. Пунктирна лінія – бінодаль, обчислена у [139]. Штрихові червоні криві – обчислені нами бінодаль та спінодаль для $Ti_{1-x}Hf_xC_{0.875}$ (з фононним внеском). Експериментальні дані [139] позначені колами.

5.3.2. Механічні властивості

Для вивчення механічних властивостей сплавів $Ti_{1-x}Hf_xC_y$ і $Ti_{1-x}Ta_xC$ у даній роботі були обчислені модулі пружності B , G , E , пружна константа C_{44} , коефіцієнт Пуассона σ , відношення B/G , температура Дебая Q_D і твердість за Віккерсом H_V в залежності від їхнього складу. Ці залежності представлені на рис. 5.4, де чітко видно, що для обох сплавів поведінка G та E визначається залежністю пружної константи C_{44} від складу. Негативні та позитивні відхилення C_{44} від лінійності спостерігаються для твердих розчинів $Ti_{1-x}Hf_xC$ та $Ti_{1-x}Ta_xC$ відповідно. Об'ємний модуль практично лінійно залежить від x . Залежність коефіцієнта Пуассона є оберненою до залежності модулів пружності G і E . Для обох сплавів спостерігається негативне відхилення температури Дебая від правила змішування для всіх композицій.

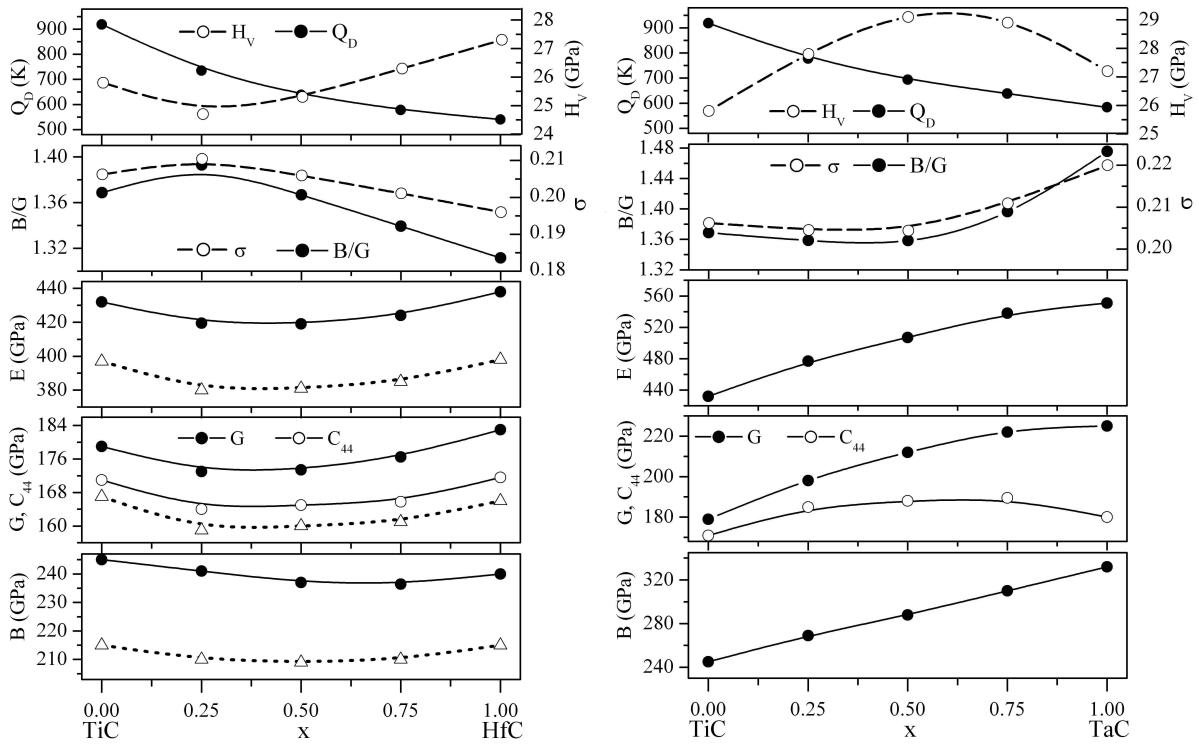


Рис. 5.4. Пружні модулі (B , G , E), пружна константа C_{44} , відношення B/G , коефіцієнт Пуассона (σ), температура Дебая (Q_D) і твердість за Віккерсом (H_V) в залежності від складу x для $Ti_{1-x}Hf_xC$ (зліва) і $Ti_{1-x}Ta_xC$ (справа). Трикутниками позначено модулі пружності $Ti_{1-x}Hf_xC_{0.875}$. Лінії є поліноміальною апроксимацією до розрахованих точок.

Твердість сплавів оцінювали за допомогою композиційної залежності модулів пружності B і G [36]. Ми встановили, що твердість досягає мінімальних значень при проміжних концентраціях для $Ti_{1-x}Hf_xC$ і максимальних для $Ti_{1-x}Ta_xC$. Максимальна твердість для сплавів $Ti_{1-x}Ta_xC$ становить ~ 29 GPa для $x = 0.6$. Тут слід зазначити, що для оцінки твердості ми використовували модулі пружності, визначені при рівновазі, а, як відомо, експериментально твердість визначається при деформації матеріалу. В результаті можна було б очікувати, що ідеальна міцність на зсув (σ_S) буде нижчою, ніж твердість, оцінена при рівновазі, у зв'язку з електронною нестабільністю. Найслабшою системою ковзання для структури типу NaCl є (110)[1-10]. Оскільки досить складно обчислити криві напруги-зсуву для невпорядкованих твердих розчинів із супер-

комірками SQS із 32 атомів, то ідеальна міцність на зсув була оцінена лише для TiC та TaC. Криві деформації напруги-зсуву для найслабшої системи ковзання розраховували за допомогою комірок із 4-х атомів відповідно до процедури, докладно описаної в роботі [152]. Отримані значення σ_S становлять 30 GPa для TiC і 37 GPa для TaC. Оскільки $\sigma_S > HV$, то ми вважаємо, що наша оцінка твердості сплавів є досить коректною.

Важливу інформацію про крихкість або пластичність сплавів можна отримати зі співвідношення B/G [59]. Високе або низьке значення B/G пов'язане з пластичністю або крихкістю відповідно, а порогове значення, яке розділяє пластичні та крихкі матеріали, становить приблизно 1,75. Враховуючи цей критерій і дані, представлені на рис. 5.4, можна зробити висновок, що всі тверді розчини є крихкими. Крихкість досягає мінімального та максимального значення для $Ti_{0.75}Hf_{0.25}C$ та $Ti_{0.5}Ta_{0.5}C$ відповідно.

Утворення 12,5 % вакансій у вуглецевій підгратці $Ti_{1-x}Hf_xC$ призводить до зменшення модулів пружності B, G і E на 12, 7 і 9 % відповідно (див. рис. 5.4).

5.3.3. Вплив електронної структури на стабільність твердих розчинів

Проведені нами першопринципні розрахунки, результати яких представлені на рис. 5.2, передбачають, що сплави TiC-TaC є повністю розчинними (великі негативні енергії змішування), тоді як сплави TiC-HfC майже нерозчинні (великі позитивні енергії змішування), хоча обидва сплави виявляють позитивне відхилення об'єму від лінійності (див. рис. 5.1). Щоб пояснити причину стійкості чи нестабільності твердих розчинів, ми проаналізували їхні електронні структури. На рис. 5.5 показано локальну парціальну електронну щільність станів для TiC, HfC, TaC, $Ti_{0.5}Hf_{0.5}C$ і $Ti_{0.5}Ta_{0.5}C$, де можна побачити дві основні смуги, розташовані під і над мінімумом LPDOS (E_{min}). Нижня смуга складається з гіbridних орбіталей C-p-M-d і вказує на ковалентний характер взаємодії метал-

вуглець (смуга M-C). Діапазон, розташований над рівнем Фермі, походить з M-d станів з невеликою домішкою C-p станів (металева смуга). Зайнятість цієї смуги у твердих розчинах $Q_{M-M} = VEC - 8$ може змінюватися залежно від значення VEC.

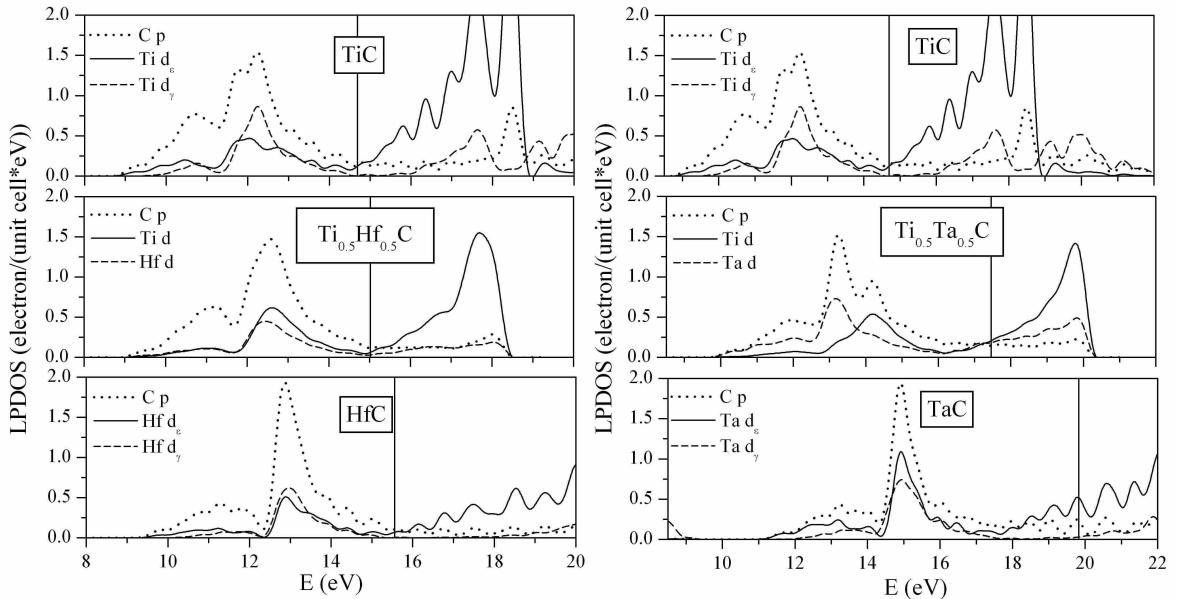


Рис. 5.5. Локальна парціальна електронна щільність станів (LPDOS) для систем TiC-HfC і TiC-TaC. Вертикальна лінія позначає положення рівня Фермі.

Ми передбачаємо наявність іонної компоненти в хімічному зв'язку, оскільки всі карбідні фази містять хімічно різні атоми. Таким чином, хімічний зв'язок в карбідах ПМ та їхніх твердих розчинах має ковалентно-металево-іонний характер. У карбідах ПМ IV групи взаємодії метал-метал практично відсутні ($Q_{M-M} = 0$), оскільки металева смуга незайнята (див. рис. 5.5). Тоді можна припустити, що ковалентні та іонні взаємодії відповідають за нестабільність сплавів TiC-HfC. У табл. 5.2 представлена локальні парціальні заряди (Q_i) для обох сплавів, де видно, що заряд переноситься від атомів металу до атомів вуглецю і від атомів титану до атомів гафнію та танталу. Виняток існує лише для HfC: приблизно 0.14e надлишку заряду знаходиться в іоні гафнію. У послідовності TiC-HfC і TiC-TaC позитивний заряд Q_T збільшується і, навпаки,

зменшуються негативні заряди Q_{Hf} , Q_{Ta} і Q_{C} .

Таблиця 5.2. Перенесення заряду між атомами в сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$ і $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$. Позитивний (негативний) заряд атома (Q_i) означає зменшення (збільшення) кількості електронів щодо його нейтрального стану Z_e

Сплав	Q_i	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$	$x=1$
$\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{C}$	Q_{C}	-1.18	-0.70	-0.34	-0.06	+0.14
	Q_{Ti}	+1.18	+1.32	+1.44	+1.54	0.00
	Q_{Hf}	0.00	-1.17	-0.76	-0.43	-0.14
$\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{C}$	Q_{C}	-1.18	-0.88	-0.64	-0.44	-0.29
	Q_{Ti}	+1.18	+1.30	+1.40	+1.46	0.00
	Q_{Ta}	0.00	-0.39	-0.13	+0.10	+0.29

Для підтвердження перенесення заряду між атомами металу в досліджуваних твердих розчинах ми обчислили карти розподілу валентних зарядів для системи TiC-TaC. Розподіл заряду чітко видно на картах щільності заряду та на картах різниць щільностей зарядів, представлених для TiC-TaC на рис. 5.6. Асиметрія контурних ділянок уздовж Ti-Ta зв'язків чітко вказує на перенесення заряду між атомами титану та танталу.

На рис. 5.7 показано відхилення заряду від лінійності (ΔQ) для змішаних карбідів TiC-HfC і TiC-TaC . Виходячи з даних табл. 5.2 та залежностей $\Delta Q(x)$ на рис. 5.7, можна очікувати, що іонна взаємодія в TiC-HfC буде сильнішою, ніж у TiC-TaC . Однак остання система стабільна, а перша – нестабільна. Відповідно, перенесення заряду не можна розглядати як головний фактор стабілізації твердих розчинів. Ми припускаємо, що сили ковалентних зв'язків M-C у TiC-HfC і TiC-TaC відрізняються незначно, оскільки смуга M-C зайнята в обох сплавах (див. рис. 5.5). Тоді основними факторами, які можуть впливати на стійкість твердого розчину, є взаємодія метал-метал і різниця в об'ємах комірок кінцевих елементів (ΔV_C). Як буде розглянуто в наступному розділі, саме ці фактори й визначають стійкість твердих розчинів на основі карбідів ПМ.

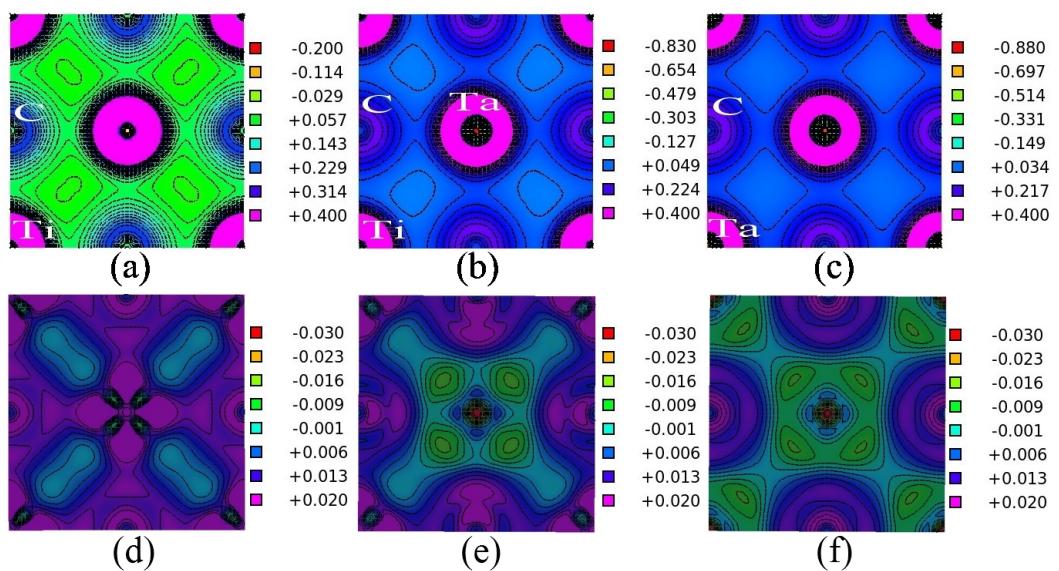


Рис. 5.6. Контурні графіки карт розподілу валентного заряду (а)–(с) та карти різниць щільностей заряду (д)–(ф) для TiC (а, д), $Ti_{0.5}Ta_{0.5}C$ (б, е) і TaC (с, ф) в площині (100). Одиницями кольорової шкали є $e/\text{\AA}^3$.

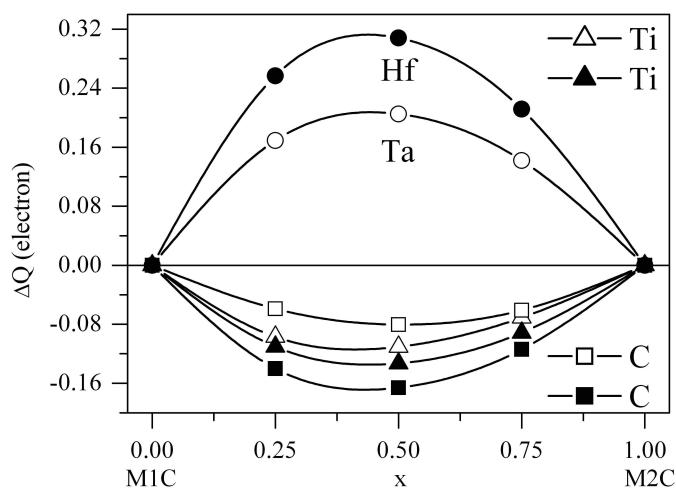


Рис. 5.7. Відхилення заряду від лінійності (ΔQ) для $Ti_{1-x}Hf_xC$ (заповнені точки) та $Ti_{1-x}Ta_xC$ (порожні точки).

5.4. Тверді розчини карбідів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W

5.4.1. Вплив різниці об'ємів комірок на стабільність твердих розчинів

У цьому розділі ми проаналізуємо стійкість змішаних карбідів ПМ IV, V та VI груп. Щоб розділити внесок в енергію змішування від ΔV_C (E_V) і атомну релаксацію (зміна хімічного зв'язку) (E_R), нами була використана процедура, описана в роботі [153]. Розрахункові значення E_V і E_R для деяких карбідних систем показані на рис. 5.8. Видно, що у твердих розчинах позитивні значення E_V будуть компенсуватись негативними значеннями E_R .

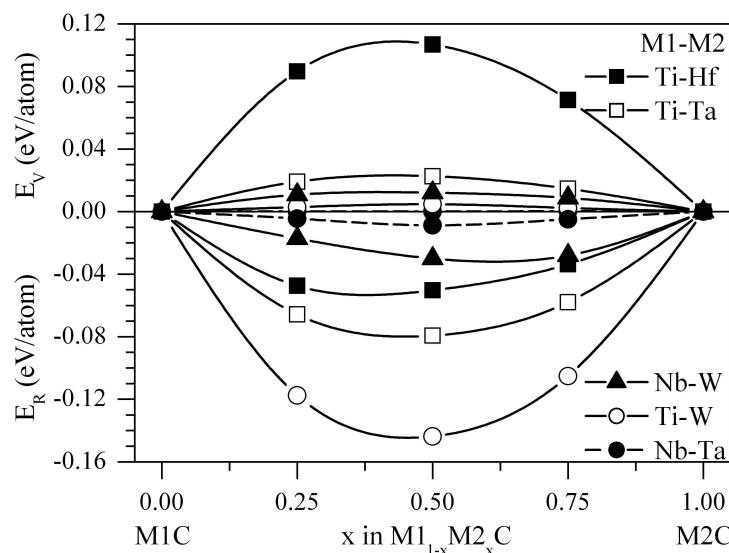


Рис. 5.8. Залежність E_V та E_R вкладів в енергію змішування від складу для твердих розчинів карбідів Ti, Hf, Ta, Nb, W.

Як було показано вище, різниця між обсягами комірок кінцевих елементів (ΔV_C) суттєво впливає на енергію змішування твердих розчинів карбідів перехідних металів. Для перевірки впливу ΔV_C на енергію змішування систем M_1C-M_2C , де M_1 і M_2 є ПМ IV, V та частково VI груп, енергію змішування розраховували для карбідних сплавів з однаковими концентраціями M_1 і M_2 , а саме $M_{1.0}M_{2.0}C$.

Як показано в табл. 5.3, карбіди ПМ однієї групи нерозчинні (великі позитивні енергії змішування) або виявляють дуже слабкі взаємодії, тому вони можуть розглядатися як ідеальні тверді розчини (коливання енергій змішування навколо нуля). Всі карбіди ПМ різних груп є розчинними (негативні енергії змішування) незалежно від їхнього ΔV_C , за винятком систем ZrC-VC і HfC-VC, для яких велика різниця між об'ємом комірок кінцевих членів (вище 29 %) спричиняє позитивне значення енергії змішування. Підкреслюємо, що для сплавів з $VEC = 8$ взаємодії метал-метал практично відсутні, оскільки металева смуга незайнита (див. рис. 5.5). У цьому випадку основним внеском, який визначає стійкість сплаву, є ΔV_C . Для сплавів з $VEC = 9$ взаємодія метал-метал незначно змінюється при переході від M₁C до M₂C. Тому енергія змішування може бути негативною за умови, що ΔV_C невеликий ($\approx 1\%$, див. табл. 5.3). Для твердих розчинів, для яких Q_{M-M} коливається в межах 0–2, взаємодія метал-метал буде відповідати за їхню стабілізацію.

Таблиця 5.3. Різниця об'ємів комірок карбідів ПМ M₁C і M₂C (ΔV_C) та енергія змішування для сплавів M₁_{0.5}M₂_{0.5}C (E_{mix})

Сплави VEC=8,9	ΔV_C (%)	E_{mix} (eV/at.)	Сплави VEC=8-9	ΔV_C (%)	E_{mix} (eV/at.)	Сплави VEC=8-10	ΔV_C (%)	E_{mix} (eV/at.)
TiC-ZrC	21.9	+0.0715	TiC-VC	12.0	-0.0145	TiC-WC	2.6	-0.1365
TiC-HfC	19.7	+0.0598	TiC-NbC	9.8	-0.0298	ZrC-WC	19.9	-0.0736
ZrC-HfC	2.8	+0.0045	TiC-TaC	9.7	-0.0541	HfC-WC	17.5	-0.0661
NbC-VC	20.5	+0.0465	ZrC-VC	31.3	+0.1316	VC-WC	14.3	-0.0473
TaC-VC	19.3	+0.0330	ZrC-NbC	13.5	-0.0100	NbC-WC	7.3	-0.0284
NbC-TaC	1.1	-0.0071	ZrC-TaC	14.5	-0.0281	TaC-WC	6.3	-0.0234
			HfC-VC	29.3	+0.1241			
			HfC-NbC	11.0	-0.0081			
			HfC-TaC	14.4	-0.0253			

Результати розрахунків енергії змішування та відхилення об'ємів комірок від лінійності в залежності від концентрації для деяких карбідних систем представлені на рис. 5.9. Порівняння обчислених енергій змішування (див. табл. 5.3

та рис. 5.9) з даними, наведеними у роботі [138], де використовувались упорядковані комірки з 8 атомами, показують, що останній підхід завищує значення енергії змішування у порівнянні з розрахованими в нашому дослідженні. Як результат, TiC-VC, NbC-ZrC, NbC-TaC і TaC-ZrC були майже ідеальними твердими розчинами (мала позитивна E_{mix}) у роботі [138], тоді як у нашому підході ці потрійні сплави є стабільними з малими негативними енергіями змішування. Для інших твердих розчинів обидва підходи дають однакові значення енергій змішування.

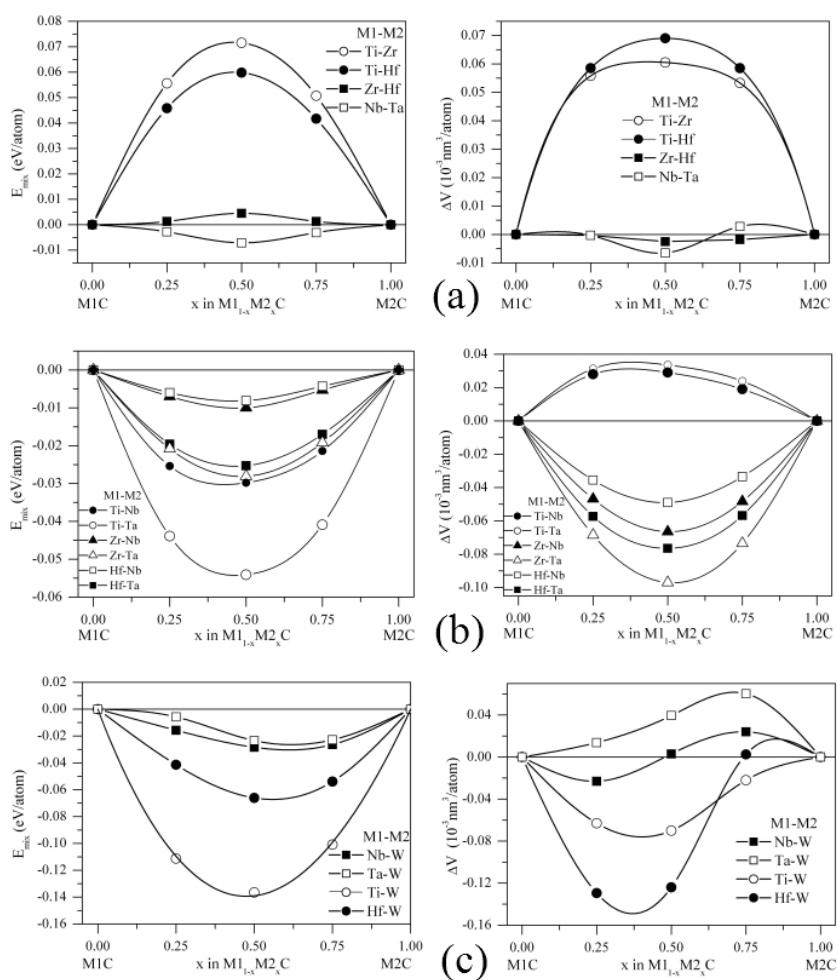


Рис. 5.9. Енергія змішування (E_{mix}) та відхилення об'ємів комірок від лінійності (ΔV) для твердих розчинів $M1_{1-x}M2_xC$ з: однаковими VEC (a), $8 \leq \text{VEC} \leq 9$ (b) та $8 \leq \text{VEC} \leq 10$ (c).

5.4.2. Особливості Ме-Ме взаємодії

Для більшості твердих розчинів на основі карбідів ПМ з однаковими значеннями VEC ми спостерігаємо кореляцію між $E_{mix}(x)$ і $\Delta V(x)$ (див. рис. 5.9 а). Однак для потрійних сплавів, у яких VEC коливається в межах 8–10, така кореляція відсутня (див. рис. 5.9 б, с). Це можна пояснити тим, що в першому випадку взаємодія метал-метал слабо змінюється для різних складів і значення ΔV визначають стійкість твердих розчинів. У другому випадку Q_{M-M} змінюється в діапазоні 0–2, що вказує на можливість посилення металічних зв'язків у сплавах у порівнянні з кінцевими елементами. Як результат, два фактори – зміна взаємодії метал-метал та ΔV , визначатимуть концентраційну залежність енергії змішування потрійних карбідних сплавів на основі ПМ різних груп.

Щоб показати, що для твердих розчинів з $Q_{M-M} \neq 0$ DOS в діапазоні металевих смуг може внести негативний внесок у E_{mix} , ми обчислили залежності $EB_{mix}(x)$, які були визначені з наступного співвідношення:

$$EB_{mix}(x) = EB_{alloy}(x) - (1-x)EB_{M1C} - xEB_{M2C}, \quad (5.1)$$

де $EB_{alloy}(x) = \int_{E_{min}}^{E_F} N(x, E) dE$, а $N(x, E)$ – густина станів $M1_{1-x}M2_xC$, E_{min} – мінімум DOS (див. рис. 5.5), E_F – енергія Фермі.

Розраховані залежності $EB_{mix}(x)$ для деяких твердих розчинів показані на рис. 5.10. Можна побачити, що енергії змішування на рис. 5.9 і 5.10 зменшуються в послідовності: сплав з однаковими VEC – сплав з $8 \leq VEC \leq 9$ – сплав з $8 \leq VEC \leq 10$. Ці та попередні результати показують, що різниця між Q_{M-M} для $M1C$ і $M2C$ є важливим фактором для стабілізації твердих розчинів $M1C$ - $M2C$.

Оскільки було визначено важливу роль Q_{M-M} у формуванні твердих розчинів, було важливо дослідити вплив форми DOS в діапазоні металевих смуг на енергію змішування. Після ретельного аналізу форми DOS в діапазоні $E_{min} \leq$

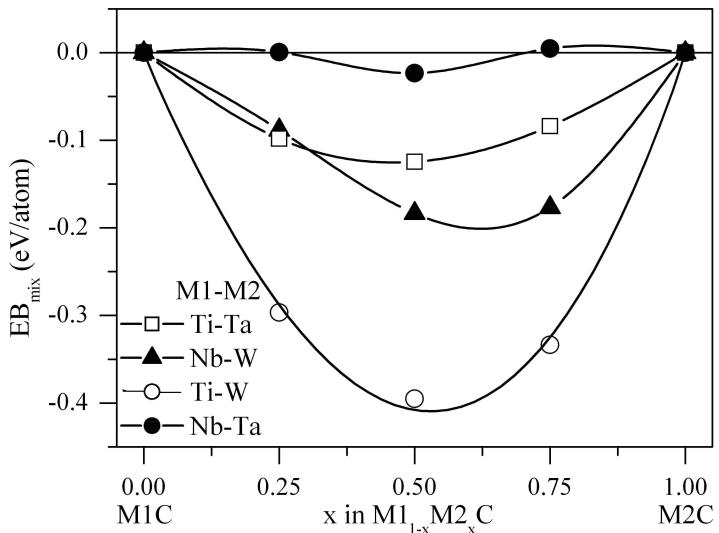


Рис. 5.10. Енергія змішування смуги (EB_{mix}) для сплавів $M_{1-x}M_2xC$.

$E \leq EF$ для потрійних карбідних сплавів ми розглянули кілька моделей для DOS: $N(E) = C$, $N(E) = C \times E^{1/2}$, $N(E) = C \times E$, $N(E) = C \times E^2$, де $0 \leq E \leq 1$, $0 \leq E \leq 2$ і $1 \leq E \leq 2$. Константа С визначається з умови $Q_{M-M} = \int N(E)dE$ для $Q_{M-M} = 1, 2$. На рис. 5.11 показано внесок модельних DOS в енергії змішування $EB_{M_{mix}}$, як функції Q_{M-M} . Видно, що значення $EB_{M_{mix}}$ від'ємні у всьому діапазоні Q_{M-M} . Значення та положення мінімумів енергій змішування чутливі до форми модельних DOS.

Повертаючись до рис. 5.8, ми бачимо, що вершини залежності $E_V(x)$ розташовані близче до кінцевого елемента з найменшим об'ємом комірок, оскільки введення більшого іона в кристал меншого об'єму потребує більше енергії, ніж навпаки. Для потрійних сплавів з VEC = 8 або 9, для яких металева смуга змінюється дуже мало, саме $E_V(x)$ визначає концентраційну залежність енергії змішування (пор. рис. 5.8 і 5.9). Однак для інших твердих розчинів ступінь заповнення металевої смуги є головним фактором, що визначає $E_{mix}(x)$ (див. рис. 5.9). Цей висновок вказує на те, що характер залежності $E_{mix}(x)$ від складу твердих розчинів чутливий до форми DOS в діапазоні металевих смуг. Однак, при цьому виникає питання, чому внесок в енергію змішування, що надходить

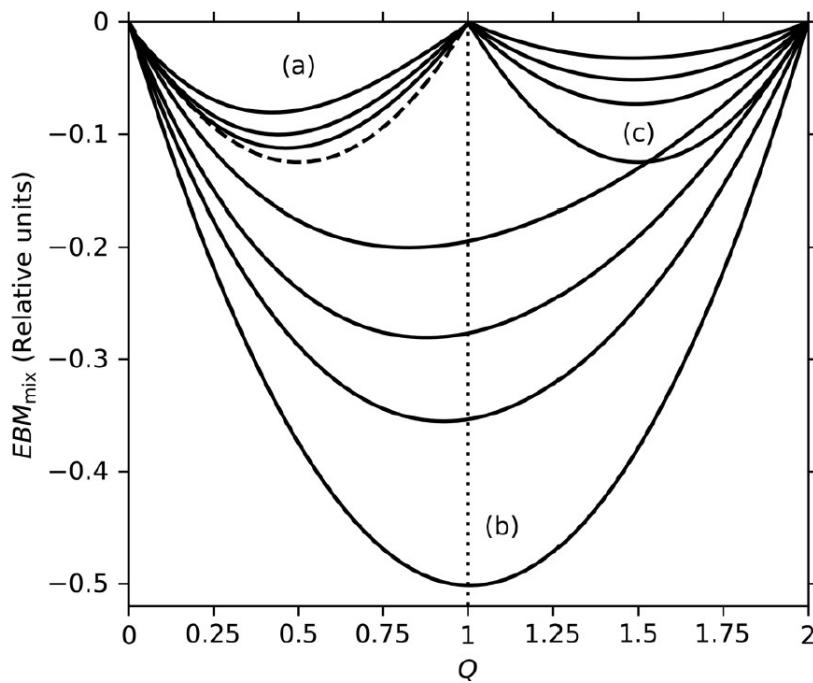


Рис. 5.11. Енергії змішування смуг (EBM_{mix}), обчислені з використанням модельної щільності станів як функції зайнятості металевої смуги (Q_{M-M}). Криві, розташовані зі збільшенням EBM_{mix} , відповідають такій моделі DOS: $N(E) = C$, $N(E) = C \times E^{1/2}$, $N(E) = C \times E$, $N(E) = C \times E^2$, де C – константа і $0 \leq E \leq 1$, криві (а); $0 \leq E \leq 2$, криві (б); $1 \leq E \leq 2$, криві (с).

із діапазону металевих смуг, негативний? Як виявилося, обрана модель DOS, що дуже близька до щільності станів невпорядкованих твердих розчинів (див. рис. 5.5), збільшує функції енергії. В результаті $EB_{alloy}(x)$, розрахований за допомогою модельного DOS, має негативну кривизну, яка є причиною негативної енергії змішування $EBM_{mix}(x)$.

5.4.3. Механічні властивості

У даній роботі для вивчення механічних властивостей досліджуваних твердих розчинів ми обчислили пружні константи та модулі пружності для деяких твердих розчинів та оцінили їхню твердість. На рис. 5.12 показані типові залежності твердості за Віккерсом від складу сплавів M1C-M2C. З результатів видно, що є кореляція між стійкістю сплаву і твердістю: системи M1C-M2C

з негативною (позитивною) енергією змішування демонструють максимальну (мінімальну) твердість для проміжних композицій, у порівнянні з кінцевими компонентами. Аналіз кривих, представлених на рис. 5.12, дозволяє зробити висновок про те, що існує правило: максимальна твердість сплавів карбідів, для яких значення VEC кінцевих елементів є різним (див. рис. 5.12 а, с), досягається для композицій при $VEC = 8.5\text{--}8.75$. Варто зазначити, що твердість $Nb_{1-x}W_xC$ поступово зменшується зі збільшенням x , попри позитивні значення E_{mix} (див. рис. 5.12 б). Добре відомо, що кубічний WC не може бути синтезований через існування м'яких фононних мод [147]. Внаслідок цього модуль зсуву різко зменшується, коли x наближається до 1, що, в свою чергу, призводить до зниження твердості при збільшенні кількості компоненти WC у твердих розчинах з $VEC > 9$ (див. рис. 5.12 а, б).

Було проведено порівняння розрахованих нами та наявних експериментальних значень H_V . Для потрійних сплавів з VEC в діапазоні від 8 до 9, а також для твердих розчинів NbC-TaC експеримент і теорія передбачають однакові залежності $H_V(x)$ [9, 140]. Узгодженість між обчисленими та експериментальними значеннями H_V спостерігається також для $Ti_{1-x}W_xC$ [154] (див. рис. 5.12 а). Однак залежність $H_V(x)$ для TiC-HfC, розрахована в нашій роботі, на відміну від експериментальних даних [9], не показує максимуму для проміжних композицій. Ефект посилення, що спостерігається в експерименті для TiC-HfC, ймовірний через поділ фаз [9]. Ми знайшли лише одну роботу, в якій твердість сплавів на основі карбідів ПМ досліджували за допомогою першопринципного підходу [155], де на основі моделі міцності зв'язку [156] було розраховано твердість TiC-ZrC. Розрахована авторами залежність $H_V(x)$ демонструє негативне відхилення від лінійності відповідно до наших результатів для аналогічних твердих розчинів TiC-HfC (див. рис. 5.12 д). Для розрахунку твердості за Кнупом сплавів $Ti_{1-x}Nb_xC$ та $Zr_{1-x}Nb_xC$ була застосована напівемпірична схема [157], яка дозволила правильно відтворити експериментальну твердість,

отриману в роботі [9].

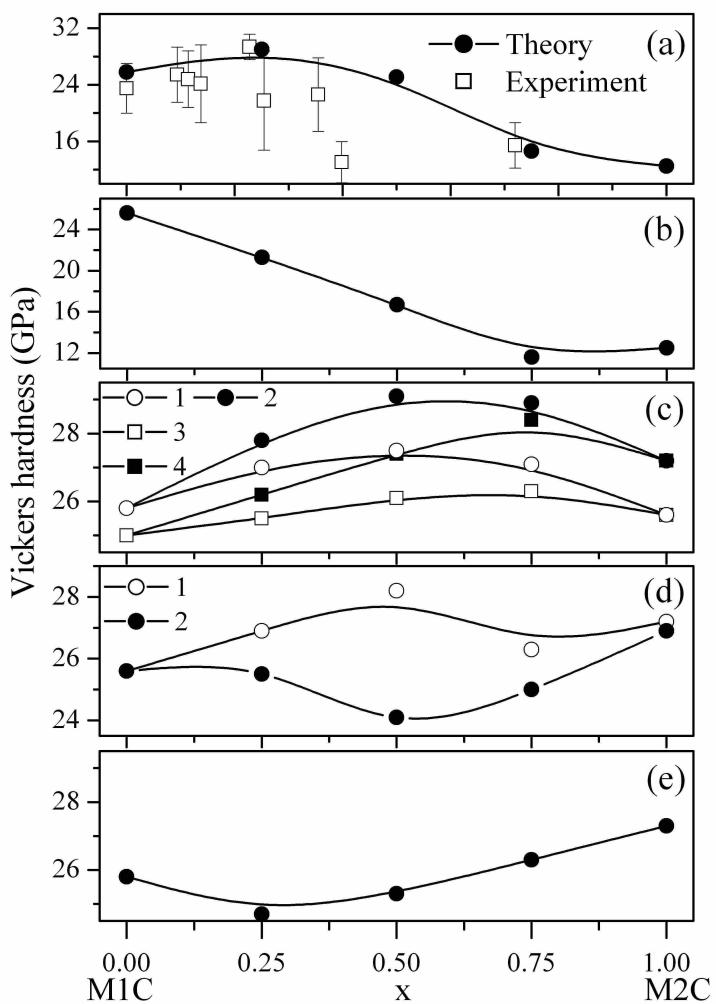


Рис. 5.12. Розрахована твердість за Віккерсом в залежності від складу для сплавів $M1_{1-x}M2_xC$: (а) – TiC-WC ($VEC = 8-10$), експериментальні результати для плівок TiC-WC [40] наведені для порівняння; (б) – NbC-WC ($VEC = 9-10$); (в) – 1 – TiC-NbC, 2 – TiC-TaC, 3 – ZrC-NbC, 4 – ZrC-TaC ($VEC = 8-9$); (г) – 1 – NbC-TaC, 2 – NbC-VC ($VEC = 9$); (е) – TiC-HfC ($VEC = 8$).

5.5. Висновки

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 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W) вивчали із залученням першопринципних розрахунків.

Системи TiC-HfC і TiC-TaC демонструють позитивне відхилення об'єму від лінійності. Ці системи мають позитивну та негативну енергії змішування відповідно. Розраховані фазові діаграми (бінодаль, спінодаль) для TiC-HfC добре узгоджуються з іншими теоретичними та експериментальними дослідженнями, що підтверджує правильність обраних обчислювальних процедур. Для цієї системи було також показано, що наявність вуглецевих вакансій суттєво знижує критичну температуру.

Для сплавів TiC-HfC було отримано негативне відхилення модулів пружності та твердості від лінійності, тоді як для TiC-TaC ці характеристики мають позитивне відхилення. Концентраційна залежність температури Дебая для обох систем має негативну кривизну.

Аналіз заряду атомів, локальної парціальної щільності електронних станів, валентних зарядів та різниць щільностей зарядів свідчать про те, що змінення твердих розчинів TiC-TaC 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.

Були обчислені і проаналізовані енергія змішування та відхилення об'ємів комірок від лінійності для твердих розчинів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп. Наші розрахунки показали, що сплави на основі карбідів ПМ однієї групи є нерозчинними (великі позитивні енергії змішування), або вони є ідеальними твердими розчинами (енергія змішування коливається в межах нуля). Всі сплави на основі карбідів ПМ різних груп є розчинними (не-

гативні енергії змішування), за винятком ZrC-VC та HfC-VC. Для них велика різниця між об'ємами комірок карбідів, з яких вони складаються, обумовлює позитивні значення енергії змішування.

Вплив форми щільності станів в металевій смузі на енергію змішування був досліджений за допомогою декількох модельних DOS, які були відібрані після вивчення розрахованих DOS в діапазоні металевих смуг твердих розчинів. Встановлено, що енергії змішування потрійних сплавів з $VEC > 8$ залежать від ΔV_C , Q_{M-M} та форми DOS в області металевих смуг. Різниця в об'ємі комірок ΔV_C , головним чином, відповідає за позитивні значення енергії змішування для сплавів на основі карбідів ПМ з однаковими VEC, для яких металева смуга незайнита або перерозподіл станів у металевій смузі незначний.

Проведені розрахунки показують, що максимальна твердість досліджуваних сплавів буде досягнута при $VEC = 8.5-8.75$.

Результати проведених у даній роботі досліджень та запропонований на їхній основі аналіз зміцнення сплавів карбідів ПМ можна застосовувати для прогнозування механізму зміцнення інших подібних твердих розчинів, таких як потрійні нітриди сплави та карбонітриди перехідних металів. Вивчені нами властивості тугоплавких сплавів на основі карбідів перехідних металів можуть бути корисними для технологів, які проектують нові надтверді матеріали на основі карбідів перехідних металів та їхніх твердих розчинів.

6. Висновки

В дисертаційній роботі представлені теоретичні підходи та методи, які використовували для вивчення стабільності, структури та властивостей твердих розчинів карбідів і боридів перехідних металів та SiC. Описано основи методу функціоналу електронної густини, наближення для обмінно-кореляційних потенціалів та проаналізовано різні способи опису взаємодії електронів з ядрами. Особливу увагу присвячено першопринципному методу псевдопотенціалу, зокрема аналізу надм'яких (ultrasoft) псевдопотенціалів. Також детально розглянуто наявні методи розрахунку фононних спектрів твердих тіл, зокрема метод заморожених фононів та теорію збурення функціоналу густини. Описано основні методи для опису структури сплавів: методи прямого вибору, кластерний розклад, репрезентативні структури та спеціальні квазі-випадкові структури.

За допомогою першопринципних розрахунків на основі теорії функціоналу густини були проведенні обчислення електронної структури, механічних властивостей та термодинамічних характеристик твердих розчинів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$. Отримані негативні значення енергії змішування для всіх складів $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ вказують на можливість утворення неперервних твердих розчинів заміщення навіть при дуже низьких температурах. За допомогою розрахунків електронної щільності встановлено, що відхилення від закону Вегарда для структурних параметрів зумовлене зміщеннем міжатомної взаємодії в z-напрямку. Для $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ були отримані позитивні значення енергії змішування, а значить тверді розчини є нестабільними при 0 К. При зменшенні температури до її критичного значення 1973 К тверді розчини розпадатимуться згідно зі спінодальним чи бінодальним механізмами. Вивчення механічних властивостей $Ti_{1-x}Nb_xB_2$ та $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ показало, що пружні модулі мають негативне відхилення від лінійності.

Для встановлення можливих шляхів переходу B1-SiC в B3-SiC при деком-

пресії було проведено розрахунки за допомогою першопринципної молекулярної динаміки. Показано, що шлях переходу залежить від розміру та конфігурації початкових комірок, температур моделювання та наявності м'яких фононних мод, вимерзання яких спричиняє структурні трансформації. Проміжні фази, що виникають під час фазових переходів при декомпресії B1-SiC, були визначені за допомогою теоретико-групового підходу та аналізу фононних спектрів. Встановлено два можливих трансформаційні шляхи: 1) $Fm\bar{3}m - Imm2 - I\bar{4}m2$ – $F\bar{4}3m$; 2) $Fm\bar{3}m - I4mm - F\bar{4}3m$. Встановлено, що поєднання моделювання за допомогою першопринципної молекулярної динаміки з аналізом симетрії перехідних структур є ефективним підходом для визначення проміжних станів, котрі можуть утворюватися під тиском або при декомпресії.

З метою визначення стабільності, механічних та термодинамічних характеристик твердих розчинів TiC-SiC та NbC-SiC були проведені відповідні першопринципні розрахунки. Для обох систем енергія змішування має позитивні значення, а значить, утворення твердих розчинів є енергетично невигідним при нульовій температурі. Були побудовані спінодальні та бінодальні криві з врахуванням фононної та конфігураційної компонент. Для системи $Ti_{1-x}Si_xC$ розглядались структури B1 та B3. Показано, що структура B1 є енергетично вигідною в діапазоні $0 \leq x < 0.5$, тоді як структура B3 – в діапазоні $0.5 \leq x \leq 1.0$. Розрахунки, проведені в цій роботі, не передбачають екстремуму механічних властивостей твердих розчинів TiC-SiC у порівнянні з кінцевими карбідами. Розрахунки показали, що тверді розчини $Nb_{1-x}Si_xC$ є термодинамічно і механічно нестабільними в широкому проміжку концентрацій.

Були вивчені фазові діаграми та механічні властивості невпорядкованих твердих розчинів TiC-HfC і TiC-TaC, а також стабільність інших невпорядкованих потрійних сплавів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп. Незважаючи на те, що системи TiC-HfC і TiC-TaC демонструють позитивне відхилення об'єму від лінійності, вони мають позитивну та негативну

енергії змішування відповідно. Також показано, що модулі пружності та твердості для TiC-HfC мають негативне відхилення від лінійності, тоді як для TiC-TaC – позитивне. Аналіз електронної структури показав, що змінення твердих розчинів TiC-TaC 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. Наші розрахунки показали, що сплави на основі карбідів ПМ однієї групи (для IV, V та частково VI груп) є нерозчинними, або вони є ідеальними твердими розчинами. Всі сплави на основі карбідів ПМ різних груп є розчинними, за винятком ZrC-VC та HfC-VC систем, для яких існує велика різниця між об'ємами комірок складових карбідів. Показано, що стабільність твердих розчинів залежить, головним чином, від різниці об'ємів складових карбідів та різницею заповненості їхніх металевих смуг. Прогнозується, що максимальна твердість досліджуваних сплавів досягається при $VEC=8.5-8.75$.

Результати досліджень даної роботи та методики для їх отримання можуть бути використані для прогнозування фазових переходів, механізмів змінення, механічних та термодинамічних властивостей інших твердих розчинів, таких, наприклад, як потрійних нітридних систем, карбонітридів. Вивчені нами властивості тугоплавких сплавів на основі боридів і карбідів перехідних металів та SiC можуть бути корисними при проектуванні нових надтвердих матеріалів.

Література

- [1] W. Lengauer, *Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides*. Wiley Online Books, 2000.
- [2] D. H. Jack, “Refractory Carbides,” in *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* (R. J. BROOK, ed.), pp. 391–394, Oxford: Pergamon, 1991.
- [3] V. I. Matkovich, G. V. Samsonov, and P. Hagenmuller, *Boron and refractory borides*. Springer, 1977.
- [4] K. Upadhyay, J. Yang, and W. Hoffman, “Advanced Materials for Ultrahigh Temperature Structural Applications Above 2000 deg C,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 76, p. 23, 1997.
- [5] V. Richter, A. Beger, J. Drobniowski, I. Endler, and E. Wolf, “Characterisation and wear behaviour of TiN- and TiCxN1-x-coated cermets,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 209, no. 1, pp. 353–357, 1996.
- [6] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, A. Gonis, L. A. Ivashchenko, and P. L. Skrynnikii, “Electronic origin of elastic properties of titanium carbonitride alloys,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, no. 12, pp. 3391–3396, 2006.
- [7] V. Ivashchenko, P. Turchi, and V. I Shevchenko, “First-principles study of elastic and stability properties of ZrC–ZrN and ZrC–TiC alloys,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 21, p. 395503, 2009.
- [8] 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.

- [9] H. Holleck, “Material selection for hard coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, no. 6, pp. 2661–2669, 1986.
- [10] O. Knotek and A. Barimani, “On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 174, pp. 51–56, 1989.
- [11] K. Daviau and K. Lee, “High-Pressure, High-Temperature Behavior of Silicon Carbide: A Review,” *Crystals*, vol. 8, p. 217, 2018.
- [12] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, 1994.
- [13] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, 1927.
- [14] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell’atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 32, 1927.
- [15] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, 1930.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- [17] N. D. Mermin, “Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 5A, pp. A1441–A1443, 1965.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [19] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

- [20] J. Harris, “Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 29, no. 4, pp. 1648–1659, 1984.
- [21] D. Ceperley and B. J. Alder, “Ground-State of the Electron-Gas by A Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [22] J. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 57, pp. 309–319, 1996.
- [23] P. S. Svendsen and U. von Barth, “Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 24, pp. 17402–17413, 1996.
- [24] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, 1992.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [27] P. E. Blöchl, “Generalized separable potentials for electronic-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 8, pp. 5414–5416, 1990.
- [28] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990.
- [29] L. Kleinman and D. M. Bylander, “Efficacious Form for Model Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, no. 20, pp. 1425–1428, 1982.

- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougaussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [31] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- [32] S. R. Billeter, A. Curioni, and W. Andreoni, “Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis,” *Computational Materials Science*, vol. 27, no. 4, pp. 437–445, 2003.
- [33] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, no. 2, pp. 515–562, 2001.
- [34] R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, and C. Draxl, “ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles,” *Computer Physics Communications*, vol. 184, no. 8, pp. 1861–1873, 2013.
- [35] X. Jiang, J. Zhao, and X. Jiang, “Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals,” *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 7, pp. 2287–2290, 2011.
- [36] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, “Modeling hardness of polycrystalline

- materials and bulk metallic glasses,” *Intermetallics*, vol. 19, no. 9, pp. 1275–1281, 2011.
- [37] Y. Tian, B. Xu, and Z. Zhao, “Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 33, pp. 93–106, 2012.
- [38] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*. Elsevier Science, 1999.
- [39] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, N. R. Medukh, J. Leszczynski, and L. Gorb, “Electronic, thermodynamics and mechanical properties of LaB₆ from first-principles,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 531, pp. 216–222, 2018.
- [40] P. Vannucci, *Anisotropic Elasticity*, vol. 85. 2018.
- [41] R. Munro, “Material Properties of Titanium Diboride,” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 105, p. 709, 2000.
- [42] S. Lampman, “Wrought Titanium and Titanium Alloys,” in *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, 1990.
- [43] P. S. Spoor, J. D. Maynard, M. J. Pan, D. J. Green, J. R. Hellmann, and T. Tanaka, “Elastic constants and crystal anisotropy of titanium diboride,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 15, pp. 1959–1961, 1997.
- [44] N. S. Karthiselva, B. S. Murty, and S. R. Bakshi, *Densification and Mechanical Properties of ZrB₂-TiB₂ Ultra High Temperature Ceramic Composites*, pp. 275–285. John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [45] L. Brewer and H. Haraldsen, “The Thermodynamic Stability of Refractory Borides,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 102, no. 7, p. 399, 1955.

- [46] Y. Nakama, H. Ohtani, and M. Hasebe, “Thermodynamic Analysis of the Nb-Ti-B Ternary Phase Diagram,” *Materials Transactions*, vol. 50, no. 5, pp. 984–993, 2009.
- [47] G. V. Samsonov and V. S. Neshpor, “Investigation of the mutual diffusion of titanium and niobium borides,” in *Dokl. AN SSSR*, vol. 101, pp. 899–900, 1955.
- [48] G. V. Samsonov and V. S. Neshpor, “Research into the formation of isomorphous boride alloys,” *Zh. Fiz. Khim.*, vol. 29, no. 5, pp. 839–845, 1955.
- [49] M. Ziemnicka-Sylwester, *Ceramic Matrix Composites in Ti-B-Cr and Ti-B-Nb Systems Fabricated “In Situ” by Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 35, pp. 127–138. 2015.
- [50] M. A. Avilés, J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, and F. J. Gotor, “Mechanochemical synthesis of $Ti_{1-x}ZrxB_2$ and $Ti_{1-x}HfxB_2$ solid solutions,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 6, pp. 1895–1904, 2011.
- [51] S. Sichkar, V. Antonov, and V. M. Antonov, “Comparative Study of the Electronic Structure, Phonon, Spectra, and Electron-Phonon Interaction of ZrB_2 and TiB_2 ,” *Physical Review B*, vol. 87, 2013.
- [52] V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, and T. Velikanova, “The Al–B–Nb–Ti system: II. Thermodynamic description of the constituent ternary system B–Nb–Ti,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 456, no. 1, pp. 143–150, 2008.
- [53] Y.-f. Li, H. Xu, Q.-l. Xia, and X.-l. Liu, “First-principles calculation of structural and thermodynamic properties of titanium boride,” *Journal of Central South University of Technology*, vol. 18, no. 6, pp. 1773–1779, 2011.
- [54] R. Kumar, M. C. Mishra, B. K. Sharma, V. Sharma, J. E. Lowther, V. Vyas,

- and G. Sharma, “Electronic structure and elastic properties of TiB₂ and ZrB₂,” *Computational Materials Science*, vol. 61, pp. 150–157, 2012.
- [55] H. Wang, F. Xue, H. Zhao, and D. Li, “First-Principles Calculation of Elastic Properties of TiB₂ and ZrB₂,” in *Advanced Materials Research*, vol. 150, pp. 40–43, 2011.
- [56] A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, K. Ramesh Babu, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, V. B. Filipov, G. Levchenko, and A. Lyaschenko, “Thermoelastic properties of ScB₂, TiB₂, YB₄ and HoB₄: Experimental and theoretical studies,” *Acta Materialia*, vol. 59, no. 12, pp. 4886–4894, 2011.
- [57] H. Ledbetter and T. Tanaka, “Elastic-Stiffness Coefficients of Titanium Diboride,” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 114, p. 333, 2009.
- [58] E. Regalado-Pérez and R. Escamilla, “Elastic properties of superconducting NbB_{2+x} obtained from first-principles calculations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 376209, 2007.
- [59] S. F. Pugh, “XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954.
- [60] H. Böttger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*. Akad.-Verlag, 1983.
- [61] E. F. Westrum and G. A. Clay, “Hypostoichiometric titanium diboride (TiB_{1.964}) and hyperstoichiometric tantalum diboride (TaB_{2.11}): the heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 10, no. 7, pp. 629–636, 1978.

- [62] V. Milman and M. C. Warren, “Elastic properties of TiB₂ and MgB₂,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 24, pp. 5585–5595, 2001.
- [63] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, “Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 41, p. 415218, 2008.
- [64] 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.
- [65] M. W. J. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs, American Inst. of Physics, 1998.
- [66] N. Karthiselva and S. Bakshi, “Reactive Spark Plasma Sintering and Mechanical Properties of Zirconium Diboride–Titanium Diboride Ultrahigh Temperature Ceramic Solid Solutions,” *Technologies*, vol. 4, p. 30, 2016.
- [67] N. L. Okamoto, M. Kusakari, K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi, and S. Otani, “Temperature dependence of thermal expansion and elastic constants of single crystals of ZrB₂ and the suitability of ZrB₂ as a substrate for GaN film,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 1, pp. 88–93, 2003.
- [68] H. Xiang, Z. Feng, Z. Li, and Y. Zhou, “Temperature-dependence of structural and mechanical properties of TiB₂: A first principle investigation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 225902, 2015.
- [69] C. M. V. Vliet, G. Bosman, and L. L. Hench, “New Perspectives of Silicon Carbide: An Overview, with Special Emphasis on Noise and Space-Charge-Limited Flow,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 18, no. 1, pp. 381–421, 1988.
- [70] P. T. B. Shaffer, “A review of the structure of silicon carbide,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 25, no. 3, pp. 477–488, 1969.

- [71] G. R. Fisher and P. Barnes, “Towards a unified view of polytypism in silicon carbide,” *Philosophical Magazine B*, vol. 61, no. 2, pp. 217–236, 1990.
- [72] M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, and O. Shimomura, “Pressure-Induced Phase Transition in SiC,” *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 48, pp. 10587–10590, 1993.
- [73] W. H. Gust, A. C. Holt, and E. B. Royce, “Dynamic yield, compressional, and elastic parameters for several lightweight intermetallic compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 2, pp. 550–560, 1973.
- [74] T. Sekine and T. Kobayashi, “Shock compression of 6H polytype SiC to 160 GPa,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 13, pp. 8034–8037, 1997.
- [75] T. J. Vogler, W. D. Reinhart, L. C. Chhabildas, and D. P. Dandekar, “Hugoniot and strength behavior of silicon carbide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 2, p. 23512, 2006.
- [76] Y. Kidokoro, K. Umemoto, K. Hirose, and Y. Ohishi, “Phase transition in SiC from zinc-blende to rock-salt structure and implications for carbon-rich extrasolar planets,” *American Mineralogist*, vol. 102, pp. 2230–2234, 2017.
- [77] K. Daviau and K. K. M. Lee, “Zinc-blende to rocksalt transition in SiC in a laser-heated diamond-anvil cell,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 13, p. 134108, 2017.
- [78] H. Sowa, “On the transition from the wurtzite to the NaCl type,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 57, no. 2, pp. 176–182, 2001.
- [79] M. Durandurdu, “New transformation mechanism for a zinc-blende to rocksalt phase transformation in MgS,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 45, p. 452204, 2009.

- [80] J. Cai and N. Chen, “First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in zinc oxide,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 19, no. 26, p. 266207, 2007.
- [81] H. T. Stokes, D. M. Hatch, and B. J. Campbell, “ISOTROPY Software Suite.”
- [82] H. T. Stokes, J. Gunter, D. M. Hatch, J. Dong, H. Wang, and J. P. Lewis, “Bilayer sliding mechanism for the wurtzite-to-rocksalt transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 1, p. 12102, 2007.
- [83] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, and D. Strauch, “Pressure-dependent properties of SiC polytypes,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 20, pp. 13400–13413, 1996.
- [84] F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. Kalia, A. Nakano, J. Rino, and P. Vashishta, “Molecular Dynamics Simulation of Structural Transformation in Silicon Carbide under Pressure,” *Physical review letters*, vol. 84, pp. 3338–3341, 2000.
- [85] M. Catti, “Orthorhombic Intermediate State in the Zinc Blende to Rocksalt Transformation Path of SiC at High Pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 3, p. 35504, 2001.
- [86] M. S. Miao, M. Prikhodko, and W. R. L. Lambrecht, “Comment on ‘Orthorhombic Intermediate State in the Zinc Blende to Rocksalt Transformation Path of SiC at High Pressure’,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 18, p. 189601, 2002.
- [87] M. Salvadó, R. Franco, P. Perttierra, T. Ouahrani, and J. Recio, “Hysteresis and Bonding Reconstruction in the pressure-induced B3-B1 Phase Transition of 3C-SiC,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, 2017.
- [88] M. S. Miao and W. R. L. Lambrecht, “Unified path for high-pressure transitions

- of SiC polytypes to the rocksalt structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 9, p. 92103, 2003.
- [89] D. M. Hatch, H. T. Stokes, J. Dong, J. Gunter, H. Wang, and J. P. Lewis, “Bilayer sliding mechanism for the zinc-blende to rocksalt transition in SiC,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 18, p. 184109, 2005.
- [90] M. Durandurdu, “Pressure-induced phase transition of SiC,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, pp. 4411–4417, 2004.
- [91] H. Y. Xiao, F. Gao, X. T. Zu, and W. J. Weber, “Ab initiomolecular dynamics simulation of a pressure induced zinc blende to rocksalt phase transition in SiC,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 24, p. 245801, 2009.
- [92] A. Kokalj, “Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 155–168, 2003.
- [93] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, P. Eklund, L. Hultman, and U. Jansson, “Characterization of amorphous and nanocomposite Nb-Si-C thin films deposited by DC magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 272–278, 2013.
- [94] A. A. Onoprienko, V. I. Ivashchenko, I. I. Timofeeva, A. K. Sinelnitchenko, and O. A. Butenko, “Experimental and theoretical investigation of Nb-Si-C films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 300, pp. 35–41, 2016.
- [95] S. Arunajatesan and A. H. Carim, “Synthesis of Titanium Silicon Carbide,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 3, pp. 667–672, 1995.
- [96] M. W. Barsoum, “The $MN+1AXN$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 201–281, 2000.

- [97] R. Fella and H. Holleck, “Preparation and properties of metastable TiC/SiC PVD coatings for wear protection,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 140, pp. 676–681, 1991.
- [98] H. Endo, M. Ueki, and H. Kubo, “Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites,” *Journal of Materials Science*, vol. 26, no. 14, pp. 3769–3774, 1991.
- [99] D. L. Yaney and A. Joshi, “Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K,” *Journal of Materials Research*, vol. 5, no. 10, pp. 2197–2208, 1990.
- [100] G. K. Safaraliev, Y. Tairov, V. F. Tsvetkov, and S. Shabanov, “Investigation into solubility and diffusion in SiC-NbC, SiC-TiC, SiC-ZrC systems,” *Pis’ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, vol. 17, no. 23, pp. 80–83, 1991.
- [101] G. Ghosh, A. van de Walle, and M. Asta, “First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al–TM (TM=Ti, Zr and Hf) systems: A comparison of cluster expansion and supercell methods,” *Acta Materialia*, vol. 56, no. 13, pp. 3202–3221, 2008.
- [102] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, vol. 5. John Wiley & Sons, 1965.
- [103] S. Bağcı, T. Kamış, H. Tütüncü, and G. P. Srivastava, “Ab initio calculation of phonons for bulk TiC and TiC(001)(1X1),” *Phys. Rev. B*, vol. 80, jul 2009.
- [104] Y. Wang, J. J. Wang, W. Y. Wang, Z. G. Mei, S. L. Shang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, “A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 20, p. 202201, 2010.
- [105] G. L. Humphrey, “The Heats of Combustion and Formation of Titanium Nitride (TiN) and Titanium Carbide (TiC),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 5, pp. 2261–2263, 1951.

- [106] C. E. Lowell and W. S. Williams, “High-Temperature Calorimeter for the Determination of Heats of Formation of Refractory Compounds,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 32, no. 10, pp. 1120–1123, 1961.
- [107] S. Fujishiro and N. A. Gokcen, “Thermodynamic properties of TiC at high temperatures,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 1, pp. 161–163, 1961.
- [108] D. L. Vrel, J.-M. Lihrmann, and J.-P. Petitet, “Synthesis of Titanium Carbide by Self-Propagating Powder Reactions. 1. Enthalpy of Formation of TiC,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 40, no. 1, pp. 280–282, 1995.
- [109] G. Song, Y. Zhou, and Y.-J. Wang, *The Microstructure and Elevated Temperature Strength of Tungsten–Titanium Carbide Composite*, vol. 37. 2002.
- [110] H. Kleykamp, “Gibbs energy of formation of sic: A contribution to the thermodynamic stability of the modifications,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 102, no. 9, pp. 1231–1234, 1998.
- [111] W. J. J. Wakelkamp, F. J. J. van Loo, and R. Metselaar, “Phase relations in the Ti-Si-C system,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 8, no. 3, pp. 135–139, 1991.
- [112] Y. Li, W. Wang, B. Zhu, M. Xu, J. Zhu, Y. Hao, W. Li, and X. Long, *Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations*, vol. 54. dec 2011.
- [113] Y. Yang, H. Lu, C. Yu, and J. M. Chen, “First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, no. 1, pp. 542–547, 2009.
- [114] Y.-M. Kim and B.-J. Lee, “Modified embedded-atom method interatomic

- potentials for the Ti–C and Ti–N binary systems,” *Acta Materialia*, vol. 56, no. 14, pp. 3481–3489, 2008.
- [115] J. J. Gilman and B. W. Roberts, “Elastic Constants of TiC and TiB₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 7, p. 1405, 1961.
- [116] J. Robertson, “Landolt Börnstein. Numerical data and functional relationships in sciences and technology. Group III.Crystal and solid state physics. Vol. 11.Elastic, piezoelectric, pyroelectric, piezooptic, electrooptic constants and nonlinear dielectric susceptibilitie,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 35, p. 1090, 1979.
- [117] Q. Yang, W. Lengauer, T. Koch, M. Scheerer, and I. Smid, “Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x})”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 309, no. 1, pp. L5–L9, 2000.
- [118] S. Dodd, M. Cankurtaran, and B. James, “Ultrasonic determination of the elastic and nonlinear acoustic properties of transition-metal carbide ceramics: TiC and TaC,” *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 1107–1115, 2003.
- [119] R. Chang and L. J. Graham, “Low-Temperature Elastic Properties of ZrC and TiC,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 10, pp. 3778–3783, 1966.
- [120] A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, and N. Jouini, “Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 64–70, 2012.
- [121] X. Guo, L. Li, Z. Liu, D. Yu, J. He, R. Liu, B. Xu, Y. Tian, and H.-T. Wang, “Hardness of covalent compounds: Roles of metallic component and d valence electrons,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 2, p. 23503, 2008.

- [122] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, “Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 8, pp. 3685–3694, 1991.
- [123] K. B. Tolpygo, “Optical, Elastic and Piezoelectric Properties of Ionic and Valence Crystals with the ZnS Type Lattice,” *Soviet Physics-Solid State*, vol. 2, no. 10, pp. 2367–2376, 1961.
- [124] D. W. Feldman, J. H. Parker, W. J. Choyke, and L. Patrick, “Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R,” *Physical Review*, vol. 173, no. 3, pp. 787–793, 1968.
- [125] R. D. Carnahan, “Elastic Properties of Silicon Carbide,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, no. 4, pp. 223–224, 1968.
- [126] B. Thakore, S. Khambholja, A. Y. Vahora, N. Bhatt, and A. R. Jani, *Thermodynamic properties of 3C—SiC*, vol. 22. oct 2013.
- [127] A. Zywietsz, K. Karch, and F. Bechstedt, “Influence of polytypism on thermal properties of silicon carbide,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 3, pp. 1791–1798, 1996.
- [128] Y. C. Cha, G. Kim, H. J. Doerr, and R. F. Bunshah, “Effects of activated reactive evaporation process parameters on the microhardness of polycrystalline silicon carbide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 253, no. 1, pp. 212–217, 1994.
- [129] D. M. Teter, “Computational Alchemy: The Search for New Superhard Materials,” *MRS Bulletin*, vol. 23, no. 1, pp. 22–27, 1998.
- [130] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.

- [131] S. Wang, R. Gudipati, A. S. Rao, T. J. Bostelmann, and Y. G. Shen, “First-principles calculations for the elastic properties of nanostructured superhard TiN/SixNy superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 8, p. 81916, 2007.
- [132] P. Djemia, Y. Roussigné, G. F. Dirras, and K. M. Jackson, “Elastic properties of β -SiC films by Brillouin light scattering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 5, pp. 2324–2330, 2004.
- [133] F. Mouhat and F. b. ç.-X. Coudert, “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 22, p. 224104, 2014.
- [134] L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. Pure and Applied Mathematics, Academic Press, 1971.
- [135] E. K. Storms, *The Refractory Carbides*. Refractory materials : a series of monographs, Academic Press, 1967.
- [136] R. Kieffer and F. Benesovsky, *Hartstoffe*. Springer-Verlag, 2013.
- [137] J. E. Lowther, “Binary and ternary metal carbides based upon Ti, Zr and Hf,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 6, pp. 1064–1068, 2005.
- [138] A. Markström, D. Andersson, and K. Frisk, “Combined ab-initio and experimental assessment of $A_{1-x}B_xC$ mixed carbides,” *Calphad*, vol. 32, no. 4, pp. 615–623, 2008.
- [139] O. Adjaoud, G. Steinle-Neumann, B. P. Burton, and A. van de Walle, “First-principles phase diagram calculations for the HfC–TiC, ZrC–TiC, and HfC–ZrC solid solutions,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 13, p. 134112, 2009.
- [140] S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides,” *Nature*, vol. 399, no. 6732, pp. 132–134, 1999.

- [141] A. Zaoui, B. Bouhafs, and P. Ruterana, “First-principles calculations on the electronic structure of TiCxN_{1-x} , $\text{Zr}_{x}\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ and HfCxN_{1-x} alloys,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 108–115, 2005.
- [142] W. Feng, S. Cui, H. Hu, G. Zhang, and Z. Lv, “Electronic structure and elastic constants of TiCxN_{1-x} , $\text{Zr}_{x}\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ and HfCxN_{1-x} alloys: A first-principles study,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 19, pp. 3631–3635, 2011.
- [143] X.-W. Sun, X.-Y. Zhang, S.-H. Zhang, Y. Zhu, L.-M. Wang, S.-L. Zhang, M.-Z. Ma, and R.-P. Liu, “The structural, elastic, and electronic properties of $\text{Zr}_{x}\text{Nb}_{1-x}\text{C}$ alloys from first principle calculations,” *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 10, p. 107105, 2013.
- [144] D. Maouche, L. Louail, P. Ruterana, and M. Maamache, “Formation and stability of di-transition-metal carbides $\text{TixZr}_{1-x}\text{C}$, $\text{TixHf}_{1-x}\text{C}$ and $\text{HfxZr}_{1-x}\text{C}$,” *Computational Materials Science*, vol. 44, no. 2, pp. 347–350, 2008.
- [145] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, and V. I. Shevchenko, “First-principles study of elastic and stability properties of ZrC-ZrN and ZrC-TiC alloys,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395503, 2009.
- [146] V. I. Razumovskiy, A. V. Ruban, J. Odqvist, D. Dilner, and P. A. Korzhavyi, “Effect of carbon vacancies on thermodynamic properties of TiC-ZrC mixed carbides,” *Calphad*, vol. 46, pp. 87–91, 2014.
- [147] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and B. Johansson, “Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 123519, 2007.
- [148] X.-G. Lu, M. Selleby, and B. Sundman, “Calculations of thermophysical

- properties of cubic carbides and nitrides using the Debye–Grüneisen model,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 4, pp. 1215–1226, 2007.
- [149] A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides*, vol. 47. Springer Science & Business Media, 2013.
- [150] A. Simunek and J. Vackar, “Hardness of Covalent and Ionic Crystals: First-Principle Calculations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 8, p. 85501, 2006.
- [151] L. López-de-la Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr, and M. Avalos-Borja, “Elastic properties of tantalum carbide (TaC),” *Solid State Communications*, vol. 134, no. 4, pp. 245–250, 2005.
- [152] V. I. Ivashchenko, S. Veprek, A. S. Argon, P. E. A. Turchi, L. Gorb, F. Hill, and J. Leszczynski, “First-principles quantum molecular calculations of structural and mechanical properties of TiN/SiNx heterostructures, and the achievable hardness of the nc-TiN/SiNx nanocomposites,” *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 83–92, 2015.
- [153] Z. T. Y. Liu, B. P. Burton, S. V. Khare, and D. Gall, “First-principles phase diagram calculations for the rocksalt-structure quasibinary systems TiN-ZrN, TiN-HfN and ZrN-HfN,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 3, p. 35401, 2016.
- [154] H. X. Ji and C. C. Amato-Wierda, “Chemical vapor deposition of Ti-W-C thin films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 148, no. 2, pp. 262–267, 2001.
- [155] T. Ma, P. Hedström, V. Ström, A. Masood, I. Borgh, A. Blomqvist, and J. Odqvist, “Self-organizing nanostructured lamellar (Ti,Zr)C – A superhard mixed carbide,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 51, pp. 25–28, 2015.

- [156] Q.-M. Hu, K. Kádas, S. Hogmark, R. Yang, B. Johansson, and L. Vitos, “Hardness and elastic properties of covalent/ionic solid solutions from first-principles theory,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 8, p. 83505, 2008.
- [157] F. Gao, “Hardness of cubic solid solutions,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 40276, 2017.

Додатки

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.