

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего  
образования  
Сколковский институт науки и технологий

Квашнин Александр Геннадьевич

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

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

Москва – 2020

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

В настоящее время одной из наиболее развивающихся областей физики конденсированного состояния является компьютерное материаловедение, которое переживает революционное развитие благодаря использованию методов глобальной оптимизации, машинного обучения и анализа больших массивов данных. За последние годы вычислительные методы компьютерного материаловедения, как инструмента для теоретических исследований, эволюционировали от качественно интерпретирующих до высокоточных [1,2].

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

Среди возможных способов поиска новых материалов часто прослеживается так называемая вычислительная разработка высокопроизводительных функциональных и конструкционных материалов. Данные методы компьютерного предсказания и исследования материалов являются ключевой компонентой Инициативы “Геном Материалов” (Materials Genome Initiative, MGI) – стратегии США по повышению конкурентоспособности на рынке передовых материалов и технологий. Прямое федеральное финансирование данного проекта составляет около 100 млн. долл. в год. С подобной инициативой также выступило правительство Китая, а элементы подобной программы также реализуются в Евросоюзе.

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

В области сильноточной сверхпроводящей электроники также стоит важная задача поиска новых функциональных материалов (сверхпроводников) с улучшенными характеристиками по сравнению с имеющимися. Масштабные исследования в данной области начались с компьютерного предсказания кристаллической структуры и физических свойств [3], а затем и экспериментального синтеза [4] высокотемпературного сверхпроводника  $\text{H}_3\text{S}$  с рекордной на тот момент температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_C = 203 \text{ K}$  при давлении 150 ГПа. Кроме того, недавние экспериментальные исследования [5–7] сообщают об успешном синтезе сверхпроводника декагидрида лантана ( $\text{LaH}_{10}$ ) с критической температурой 250–260 К. Проведённые резистивные измерения также показали серию сверхпроводящих переходов при  $T_C$  равной 70 и 112 К [6], 210–215 К [6], 244–250 К [6,7] и 260–280 К [7]. Однако полученный декагидрид лантана является стабильным при давлениях  $> 170 \text{ ГПа}$  и до конца остаётся неизвестной причина таких множественных сверхпроводящих переходов. Таким образом, в настоящее время не был получен сверхпроводник на основе гидридов металлов (как наиболее перспективный класс соединений), который обладал бы высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние при гораздо более меньших давлениях стабилизации.

Большой интерес к данным соединениям обусловлен в первую очередь их потенциальным применением в сильноточной сверхпроводящей электротехнике как более дешёвых и эффективных сверхпроводящих материалов, чем ранее разработанные НТСП Nb-Ti,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  и  $\text{MgB}_2$  и ВТСП из класса купратов:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$  (“2201”) с критической температурой  $T_C \sim 20 \text{ K}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (“2212” и “4334”) с  $T_C$  около 80 К и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (BSCCO, “2223”) с  $T_C$  около 110 К. Однако, известные купраты не позволяют получить критическую температуру сверхпроводящего перехода выше 135 К. Таким образом, существует большая потребность поиска нового соединения среди гидридов металлов, обладающего как максимально высокой  $T_C$ , так и являющегося стабильным при давлениях, близких к давлению окружающей среды.

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

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

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

**Целью работы** является проведение многомасштабного компьютерного поиска новых сверхтвёрдых и сверхпроводящих материалов с заданным набором свойств, исследование физических свойств наиболее перспективных соединений, обладающих потенциалом использования в промышленности, для дальнейшего целенаправленного синтеза.

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

1. Детально проанализировать область высших боридов вольфрама существующей фазовой диаграммы. Провести компьютерный поиск новых сверхтвёрдых материалов в системе боридов вольфрама. Исследовать пути фазовых превращений новых боридов вольфрама, а также изучить физические свойства пентаборида вольфрама и оценить его условия экспериментального синтеза;
2. На основе данных компьютерного моделирования в сотрудничестве с Институтом физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН провести синтез высшего борид вольфрама, расшифровать кристаллическую структуру и измерить его механические характеристики;
3. Методами компьютерного моделирования исследовать систему Mo-B для прогнозирования новых материалов с оптимальными твёрдостью и трещиностойкостью. Провести исследование стабильности ряда высших боридов молибдена с промежуточным составом между  $\text{MoB}_3$  и  $\text{MoB}_5$  путём рассмотрения разупорядоченных структурных моделей этих соединений, оценить стабильность нестехиометричных соединений;
4. Спрогнозировать новые стабильные и метастабильные соединения боридов гафния и описать зависимость механических характеристик от концентрации бора и от его структурных особенностей (в т.ч. от типа структуры подрешётки бора);
5. Спрогнозировать кристаллическую структуру новых материалов на основе боридов, карбидов и нитридов хрома, обладающих высокой твёрдостью, используя эволюционный алгоритм USPEX. Исследовать их кристаллическую структуру, механические и электронные свойства, определить условия для экспериментального синтеза, построить фазовые диаграммы в координатах давление-температура для наиболее перспективных соединений;
6. Объединить и проанализировать результаты моделирования, полученные для различных твёрдых и сверхтвёрдых материалов. Построить карту распределения механических характеристик (твёрдость, трещиностойкость) среди этих материалов, которая даст важнейшую информацию и ориентир для дальнейших целенаправленных экспериментальных исследований;
7. Исследовать электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана. Провести теоретическое сопровождение экспериментального синтеза наиболее перспективных сверхпроводящих гидридов урана под давлением;
8. Спрогнозировать кристаллическую структуру новых термодинамически стабильных гидридов тория в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. Определить давление стабилизации предсказанных соединений, необходимое для последующих экспериментальных исследований. Изучить их сверхпроводящие

свойства посредством численного решения уравнений Элиашберга. Описать зависимость сверхпроводящих характеристик наиболее перспективных гидридов от давления;

9. Провести теоретическое сопровождение целенаправленного экспериментального синтеза предсказанных гидридов тория под давлением, проводимого Д.В. Семенком и к.ф.-м.н. И.А. Трояном в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF). Произвести расшифровку экспериментальных дифрактограмм с помощью данных компьютерного моделирования и определить кристаллическую структуру синтезированных соединений. Рассчитать уравнения состояния предсказанных соединений и сравнить полученный результат с экспериментально измеренными уравнениями состояния;
10. Подтвердить сверхпроводящую природу предсказанных и синтезированных высших гидридов тория посредством проведения сотрудниками Института кристаллографии им. А.В. Шубникова и Физического института им. П.Н. Лебедева РАН измерений зависимости удельного сопротивления от температуры, критической температуры от величины внешнего магнитного поля. Сравнить полученные результаты с данными компьютерного моделирования;
11. Смоделировать и описать высокobarную фазовую диаграмму гидридов лантана для объяснения противоречий в ранних экспериментальных данных по синтезу декагидрида лантана и измерению его сверхпроводящих характеристик. Рассчитать сверхпроводящие характеристики новых предсказанных гидридов лантана;
12. Спрогнозировать стабильные кристаллические соединения гидридов актиния под давлением. Построить фазовую диаграмму в координатах состав-давление, рассчитать сверхпроводящие характеристики предсказанных материалов. Исследовать области стабильности при различных давлениях и температурах;
13. Сформулировать общее правило распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ основываясь на полученных результатах компьютерного моделирования и литературных данных. Построить карту распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ с помощью квантово-химических расчётов и алгоритмов машинного обучения. Полученная информация позволит определять наиболее перспективные соединения для дальнейших экспериментальных исследований.

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

1. спрогнозирована кристаллическая структура сверхтвёрдого материала  $WB_5$ , обладающего уникальным сочетанием высокой твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости. Результаты компьютерного моделирования позволяют говорить, что пентаборид вольфрама может быть синтезирован без использования высоких давлений и является стабильным в широкой области температур, что увеличивает область его потенциального применения;
2. построена модель ранее неизвестной низкотемпературной фазы моноборида вольфрама, рассчитана фазовая ( $P, T$ ) диаграмма моноборидов вольфрама и исследованы пути возможных фазовых переходов новой фазы в известную фазу  $\alpha$ -WB;

3. в сотрудничестве с Институтом физики высоких давления им. Л.Ф. Верещагина РАН и ООО «Газпромнефть НТЦ» экспериментально синтезирован сверхтвёрдый материал на основе предсказанного высшего борида вольфрама при температуре  $\sim 1000$  К.
4. объяснена природа разупорядоченной структуры высшего борида вольфрама  $WB_{5-x}$  посредством использования комбинации методов порошковой рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования;
5. на основе данных компьютерного моделирования был разработан способ получения прессованных компактов на основе  $WB_{5-x}$ , которые имеют твёрдость выше, чем у карбида вольфрама и сравнимую с ним трещиностойкость. Это позволяет рассматривать полученный материал в качестве замены традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности. Отсутствие давления в процессе синтеза снижает стоимость и упрощает масштабирование производства нового материала;
6. предложена и построена модель, позволяющая оценить стабильность ряда соединений систем W-B и Mo-B с промежуточным составом между  $MeB_3$  и  $MeB_5$  ( $Me = W, Mo$ ), объясняющая причину образования нестехиометричных соединений в экспериментах;
7. показано на примере системы Hf-B, что механические характеристики боридов гафния зависят не только от содержания бора в соединении, но и от особенностей строения подрешётки бора;
8. теоретически исследованы стабильность, электронные и сверхпроводящие свойства высших гидридов урана и железа под давлением. Рассчитаны параметры сверхпроводящего состояния для гидридов  $UH_7$ ,  $UH_8$  и  $UH_9$ . В сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги (Carnegie Institution) в Вашингтоне были синтезированы предсказанные высшие гидриды урана, потенциально обладающие сверхпроводимостью при температурах ниже 60 К;
9. рассчитана фазовая диаграмма гидридов тория и предсказана кристаллическая структура декагидрида тория, который является ВТСП с рекордно высокой предсказанной  $T_C = 241$  К при наименьшем давлении стабилизации (80 ГПа) среди известных (теоретически и экспериментально) высших гидридов металлов;
10. в сотрудничестве с Институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и Европейским центром синхротронного излучения (ESRF) проведён целенаправленный синтез всех предсказанных в данной работе высших гидридов тория под давлением до 200 ГПа, в т.ч. потенциальных ВТСП  $ThH_9$  и  $ThH_{10}$ . Экспериментально измерен диапазон давлений стабильности всех синтезированных высших гидридов тория и в сотрудничестве с Физическим институтом им. П.Н. Лебедева РАН проведены измерения сверхпроводящих свойств нона- и декагидридов тория во внешних магнитных полях. Проведённые измерения подтвердили ярко выраженную сверхпроводимость гидридов тория при высоких температурах, что соответствует теоретическим исследованиям;
11. предсказан ряд новых потенциальных ВТСП в системе As-N под давлением до 350 ГПа, в том числе новый высший гидрид  $AsH_{16}$  с  $T_C \sim 200$  К. Рассчитаны фазовые диаграммы стабильности предсказанных соединений, определены области их термодинамической и динамической стабильности;

12. построена карта распределения высокотемпературных сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ на основе теоретических и экспериментальных результатов путём разработки нейронной сети для оценки критической температуры тех соединений для которых нет данных о структуре и сверхпроводящих характеристиках. Полученное распределение показывает области ПСХЭ, в которых потенциально можно обнаружить ВТСП гидриды с уникальными сверхпроводящими свойствами.

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

**Научная и практическая значимость.** Предсказание кристаллической структуры и исследование физических свойств новых сверхтвёрдых материалов на основе боридов переходных металлов является крайне важным как с фундаментальной, так и с теоретической точки зрения. В данной работе исследование проводилось с помощью методов компьютерного моделирования, которые позволяют осуществлять поисковые исследования с большой предсказательной силой без использования долгих и дорогостоящих экспериментов. Полученные расчётные данные позволили оптимизировать синтез сверхтвёрдого материала на основе высшего борида вольфрама с уникальным набором физико-химических свойств, который способен стать более дешёвой и эффективной заменой традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности. На способ получения и материал на основе пентаборид вольфрама был получен патент RU 2698827 от 30 августа 2019 года, что подтверждает практическую значимость приведённых результатов.

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

Компьютерное моделирование новых сверхпроводящих гидридов под давлением позволяет расширить знания о физике и химии твёрдого тела под давлением на примере этих материалов. Результаты подобных исследований высокobarных фаз гидридов урана были подтверждены проведенными экспериментами. Предсказанный в данной работе декагидрид тория с рекордно высокой  $T_c$  и наименьшим давлением стабилизации среди известных высших гидридов металлов был синтезирован экспериментально, основываясь на данных компьютерного моделирования. Полученный результат подтверждает научную и практическую значимость проведенных исследований, а также показывает прогностическую силу современных методов моделирования. Полученные расчётные и экспериментальные данные, вместе с имеющимися сторонними результатами, позволили сформулировать общее правило распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ. Данный результат может быть расширен на более сложные тройные соединения гидридов металлов, которые могут обладать более высокими сверхпроводящими характеристиками. Полученные знания будут

использованы в дальнейших исследованиях в данной области для получения новых ВТСП материалов при нормальных условиях.

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

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

Экспериментальные исследования гидридов урана под давлением проводились коллегами из Института Карнеги в Вашингтоне и Чикагского университета (США): синтез проводился проф. А. Гончаровым и проф. С. Лобановым, измерение уравнений состояния проводились В.Б. Пракапенкой, E. Greenberg и N. Holtgrewe.

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Рассчитанная фазовая диаграмма боридов вольфрама, а также кристаллическая структура и физические свойства пентаборида вольфрама, обладающего уникальным сочетанием высокой твёрдости и трещиностойкости;
2. Компакты на основе высшего борид вольфрама,  $WB_{5-x}$ , способные заменить традиционные твёрдые сплавы в породоразрушающих инструментах буровых машин;
3. Кристаллическая структура, стабильность и механические свойства высших боридов молибдена, гафния и хрома, а также карбидов и нитридов хрома;
4. Влияние 3D каркаса подрешётки бора на высокие механические характеристики боридов переходных металлов на примере боридов гафния;
5. Карта распределения твёрдых и сверхтвёрдых материалов с оптимальными твёрдостью и трещиностойкостью;

6. Построенная при моделировании и экспериментально подтвержденная фазовая диаграмма гидридов тория, а также кристаллическая структура, стабильность и сверхпроводящие свойства новых высших гидридов ThH<sub>9</sub> и ThH<sub>10</sub>;
7. Электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана под давлением, а также их термодинамическая и динамическая стабильность;
8. Высокотемпературные фазовые диаграммы гидридов лантана и актиния, а также стабильность, кристаллические структуры и физические свойства высших гидридов лантана и актиния;
9. Карта распределения сверхпроводящих свойств гидридов элементов по Периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева.

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

- XVII Апрельская международная научная конференция по проблемам развития экономики и общества (Москва, 2016), приглашенный доклад;
- Международная конференция "Атомная структура наносистем из первопринципных расчетов и микроскопических экспериментов" (Хельсинки (Финляндия) – Стокгольм (Швеция), 2016), стендовый доклад;
- V Международная научная конференция «наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, Беларусь, 2016), приглашенный доклад;
- 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN7) (Сегед, Венгрия, 2016), устный доклад;
- International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Кичберг, Австрия, 2017), стендовый доклад;
- 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 2017), устный доклад;
- International conference 55<sup>th</sup> ENPRG Meeting (Познань, Польша, 2017), приглашенный доклад;
- XVII Международная молодежная конференция ИБХФ РАН (Москва, 2017), устный доклад;
- Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy (Томск, 2017), приглашенный доклад;
- 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 2018), устный доклад;
- International conference 2018 E-MRS Spring Meeting (Страсбург, Франция, 2018), устный доклад;
- 15я школа-семинар по предсказанию кристаллических структур с помощью программного комплекса USPEX (Москва, 2018), приглашенный доклад;
- 7-я школа-конференция по атомистическому моделированию функциональных материалов «ASFM 2018» (Москва, 2018), устный доклад;
- 3я Ежегодная конференция Skoltech-MIT «совместные решения для следующего образования, науки и технологий» (Москва, 2018), стендовый доклад;
- Международная конференция по функциональным наноматериалам и устройствам (Вена, Австрия, 2018), устный доклад;

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

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

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 16 статей в реферируемых отечественных и иностранных журналах. Часть материалов изложена в книге, соредактором которой выступил соискатель. Всего опубликована 41 работа, включая тезисы и материалы конференций, 1 книга и получен 1 патент. Основные положения полностью представлены в опубликованных работах.

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

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 7ми глав, заключения, списка литературы и приложения. Объём работы составляет

420 страниц, включающих в себя 46 страниц приложения, 95 рисунков, 44 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 517 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулированы цель и основная задача исследования, а также обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована новизна и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится обзор текущего состояния исследований в области сверхтвёрдых и сверхпроводящих материалов. Описаны основные проблемы на пути создания нового более эффективного оборудования, связанные с поиском новых конструкционных и функциональных материалов.

**Во второй главе** приводится описание теоретических методов и моделей, используемых в работе. Описываются основы теории функционала электронной плотности (DFT) и теории возмущения функционала электронной плотности (DFPT), которые являются основными методами, используемыми в диссертационной работе (разделы 2.1 и 2.2). Приведено описание используемых методов для расчёта сверхпроводящих характеристик материалов, описывается обоснование выбора данных методов (раздел 2.3). Кроме того, в разделе 2.4 приводится детальное описание эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX, который использовался для поиска стабильных соединений, описанных диссертационной работе. В последней части второй главы приведено описание эмпирических методов для расчёта твёрдости и трещиностойкости материалов (разделы 2.5 и 2.6). В разделах 2.7 и 2.8 приведено описание методик учёта температурного вклада в стабильность и механические свойства различных соединений.

**Третья глава** диссертационного исследования посвящена компьютерному поиску новых соединений в системе вольфрам-бор с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX, изучению их структурных особенностей, стабильности и физико-механических свойств. На основе полученных данных компьютерного моделирования была проведена экспериментальная работа по синтезу, структурному анализу и измерению механических характеристик компактов на основе высшего борид вольфрама, а также оптимизирована технология получения таких материалов. Таким образом, показано, что с использованием комбинации методов компьютерного моделирования и экспериментальных методов синтеза можно за сравнительно короткое время разработать новый материал и технологию его синтеза, способного заменить карбид вольфрама в большом количестве приложений.

Первый этап исследований, описанный в разделе 3.1 диссертации, заключался в эволюционном поиске стабильных кристаллических структур в системе W-B при  $T = 0$  К и  $P = 0$  ГПа. Затем были рассчитаны фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для предсказанных соединений, которые изображены на Рис. 1а. Учёт энергии нулевых колебаний приводит к стабилизации нового соединения – пентаборида вольфрама (Рис. 1б). На полученных диаграммах видно, что все экспериментально известные соединения в системе W-B предсказаны корректно. Кроме того, были предсказаны пять новых термодинамически стабильных соединений ( $Cm-W_4B_3$ ,  $C2-W_6B_5$ ,  $Cm-W_8B_7$ ,  $Pm-W_4B_7$ ,  $Pmmn-WB_5$ ). Кристаллические структуры предсказанных стехиометричных соединений приведены на Рис. 1в. Интересно отметить, что в данном исследовании были

предсказаны новые соединения  $W_4B_3$ ,  $W_6B_5$ ,  $W_8B_7$  и  $W_4B_7$ , стехиометрия которых близка к  $WB$  и  $WB_2$ , соответственно, что говорит о ярко выраженном полисоматизме в системе  $W-B$ .

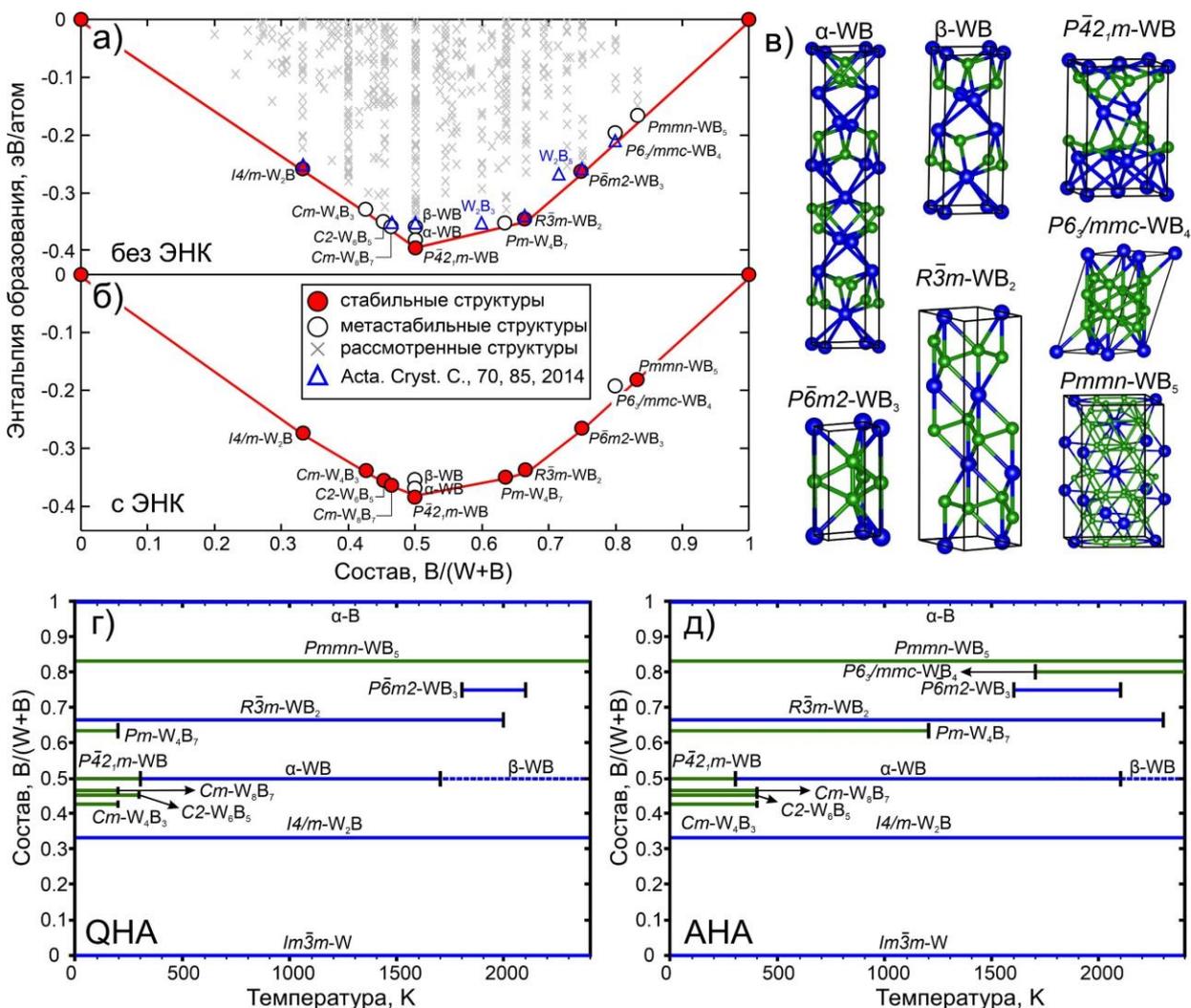


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования (convex hull) для системы  $W-B$ , рассчитанная а) без учёта и б) с учётом вклада энергии нулевых колебаний. Красные точки – стабильные соединения, выколотые точки – метастабильные соединения при 0 К, выколотые треугольники – структуры, взятые из работы [8]; в) кристаллические структуры  $\alpha$ -WB,  $\beta$ -WB,  $P\bar{4}2_1m$ -WB и  $R\bar{3}m$ -WB<sub>2</sub>,  $P\bar{6}m2$ -WB<sub>3</sub>,  $P6_3/mmc$ -WB<sub>4</sub> and  $Pmnm$ -WB<sub>5</sub>. Фазовые диаграммы в координатах состав-температура, рассчитанные в г) квазигармоническом и д) ангармоническом приближениях. Фазовые диаграммы являются упрощёнными, т.к. не учитывают конфигурационную энтропию области конечной гомогенности и плавление (конгруэнтное, неконгруэнтное, эвтектическое)

Для предсказанных боридов вольфрама было проведено исследование температурной стабильности путём расчёта свободной энергии Гиббса каждого соединения в квазигармоническом (QHA) и в ангармоническом (АНА) приближениях, см. Рис. 1г,д. Полученные диаграммы являются упрощёнными фазовыми диаграммами, которые не учитывают конфигурационную энтропию области конечной гомогенности и плавление (конгруэнтное, неконгруэнтное, эвтектическое). Предсказанная новая фаза моноборида вольфрама  $P\bar{4}2_1m$ -WB является термодинамически стабильной только при низких температурах до 300 К

(см. Рис. 1г,д). При температурах выше 300 К  $P\bar{4}2_1m$ -WB претерпевает фазовый переход в стабильную фазу  $\alpha$ -WB. Более подробное описание стабильности моноборидов вольфрама, построение их фазовой диаграммы и исследование структурных фазовых переходов приведено в разделе 3.2 диссертации. Также было обнаружено, что соединения, близкие по составу к  $\beta$ -WB ( $Cm$ - $W_4B_3$ ,  $C2$ - $W_6B_5$ ,  $Cm$ - $W_8B_7$ ) в квазигармоническом приближении являются стабильными при температурах ниже 400 К (см. Рис. 1г,д). Конфигурационная энтропия, как выяснилось, дополнительно стабилизирует дефектные версии WB ( $W_4B_3$ ,  $W_6B_5$ ,  $W_8B_7$ ) и  $WB_2$  ( $W_4B_7$ ) и объединяет все фазы  $WB_{(1-x)}$  и  $WB_{(2-x)}$  в две фазы. Можно предположить, что экспериментальные образцы WB и  $WB_2$  фактически содержат значительную концентрацию вакансий. Предсказанный высший борид вольфрама  $WB_5$  является термодинамически стабильным во всем исследованном температурном диапазоне. (см. Рис. 1г,д). Полученные данные дают основания полагать, что  $WB_5$  может быть синтезирован экспериментально. Это также позволяет говорить о перспективах использования нового материала при очень высоких температурах, в то время как  $WB_2$  и  $WB_3$  становятся неустойчивыми ниже 2000 К.

В разделе 3.3 диссертации описываются результаты синтеза высшего борид вольфрама, проведённые в сотрудничестве с Институтом физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН на основе данных компьютерного моделирования. Целью работы было не только получение нужной фазы, но и достижение хороших физико-механических характеристик образцов. Порошок металлического вольфрама марки ПВВ (порошок вольфрамовый высокоактивный) имел средний размер частиц 1,7-2 мкм с содержанием вольфрама 99,6% (основные примеси – молибден, железо). Для синтеза использовалась смесь порошков вольфрама и бора с атомным соотношением  $W:B = 1:7$ . В ходе испытаний было установлено, что при высоких давлениях 4-7 ГПа и температуре 1000 °С идёт не только синтез боридов, но и спекание кристаллов в достаточно прочные компакты. Подробное описание проводимых экспериментов приведено в разделе 3.4 диссертации.

Определение кристаллической структуры полученных образцов высших боридов вольфрама проводилось посредством снятия порошковых дифрактограмм с последующим их уточнением по методу Ритвельда. В следствие трудностей в определении точного положения лёгких атомов бора по порошковой дифрактограмме нами были предложены теоретические модели, основанные на ранее предсказанной структуре  $WB_5$  и полученных экспериментальных данных. Наши экспериментальные данные говорят о гексагональной симметрии синтезированного соединения (сопоставима с пространственной группой  $P6_3/mmc$ ). С другой стороны, предсказанная ромбическая структура  $WB_5$  является псевдогексагональной и отличается от экспериментальной только лишь наличием дополнительных пиков малой интенсивности на дифрактограмме (итоговый R-фактор равен 22%).

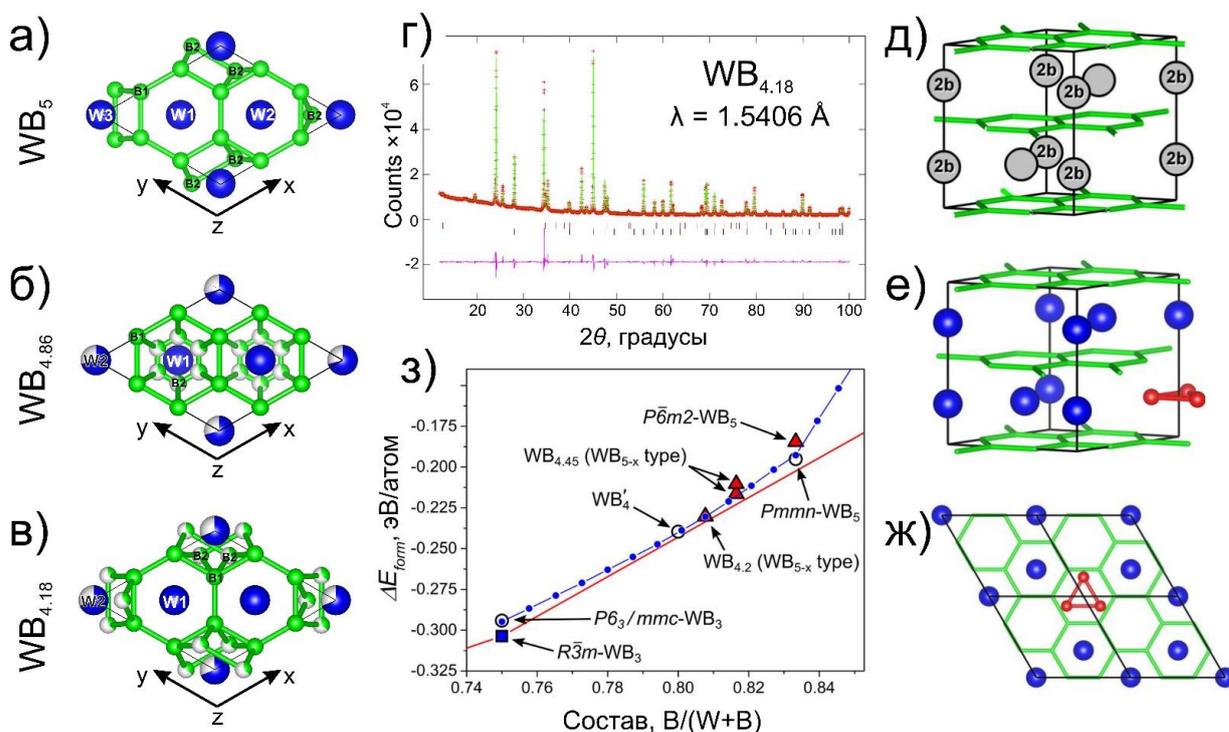


Рис. 2. Кристаллические структуры предложенных моделей синтезированного соединения: а)  $WB_5$ , б)  $WB_{4.86}$  и в)  $WB_{4.18}$ ; г) уточнение структуры синтезированного образца по методу Ритвельда на основе модели  $WB_{4.18}$ ; д) Элементарная ячейка структуры  $P6_3/mmc-WB_3$  с обозначением слоёв бора (зелёный цвет) и положений атомов вольфрама (серый). Позиции  $2b$ , которые могут быть замещены борными треугольниками, обозначены в явном виде; е) изометрическая проекция наиболее выгодного расположения борного треугольника (красный цвет); ж) вид сверху на первый слой структуры  $WB_3$  с борным треугольником; з) область высших боридов вольфрама фазовой диаграммы. Синие квадратные точки и белые круглые означают стабильные и метастабильные соединения, соответственно, полученные с помощью эволюционного алгоритма глобальной оптимизации. Треугольниками обозначены соединения, построенные с использованием предложенных моделей  $WB_{5-x}$ . Маленькие синие точки обозначают структуры, полученные с помощью параметризованной решёточной модели.

Таким образом, ромбическая структура была использована в качестве начального приближения для построения гексагональных моделей структуры, которые лучше бы соответствовали эксперименту. Отметим, что предсказанное нами соединение  $WB_5$  и предложенная структура  $WB_{4.2}$  в работе Леха (Lech) и др. [9] содержат треугольные структурные элементы бора, которые мы использовали для построения структурных моделей. На Рис. 2а-в изображены предложенные модели синтезированного соединения. Первая модель, имеющая состав  $WB_5$ , принадлежит к пространственной группе симметрии  $P\bar{6}m2$  (Рис. 2а). Сравнение смоделированной и экспериментальной дифрактограмм даёт R-фактор 14,6%, что является неудовлетворительным значением.

Вторая модель (Рис. 2б) основана на предыдущей модели, но для большего соответствия симметрии экспериментально полученного образца в данной модели были рассмотрены два борных треугольника, имеющих частичную заселённость (введена структурная разориентация борных треугольников), находящихся на месте вакансий в подрешётке вольфрама. Таким образом, либо атомы вольфрама в позиции

$2b$ , либо атомы бора в позиции  $12j$  имеют частичную заселённость. Данные о кристаллической структуре предложенных моделей приведены в разделе 3.3.2 диссертации. Эта модель была использована в качестве основы для третьей модели структуры высшего борида вольфрама ( $WB_{4,18}$ ), которая изображена на Рис. 2в. В третьей модели центр масс борных треугольников и один из атомов вольфрама занимают одну общую позицию  $2b$ , при этом и атомы бора в треугольнике и атом вольфрама имеют частичную заселённость. Модель  $WB_{4,18}$  особенно хорошо соответствует экспериментальной дифрактограмме и R-фактор равен 3,5% (Рис. 2г). Эта модель структурно похожа на модель, предложенную Лехом (Lech) и др. [9]. Таким образом, эти две модели послужили основой для конструирования локальных структур высших боридов вольфрама с низкой энергией образования (см. раздел 3.3.3 диссертации).

Моделирование локальных структур высшего борида вольфрама и исследование их стабильности позволили определить взаимосвязь между окружением бора в рассматриваемых структурах и их энергией образования, которые отвечают следующим правилам:

1. При увеличении концентрации бора, описание структуры  $WB_x$  ( $x > 3$ ) может быть сделано на основе структурного типа  $Pb_3/mmc-WB_3$ , в котором часть атомов вольфрама в позиции  $2b$  заменены на борные треугольники, чья плоскость совпадает с плоскостью слоя вольфрама, Рис. 2д.
2. Энергетически предпочтительным соседом борного треугольника вдоль оси  $c$  является атом вольфрама, а не другой треугольник бора, Рис. 2е.
3. Борные треугольники ориентированы таким образом, чтобы максимизировать расстояние между атомом бора в треугольнике и ближайшим атомом вольфрама в плоскости треугольника. В итоге борные треугольники в чётных и нечётных слоях повернуты друг относительно друга на угол  $180^\circ$ , Рис. 2ж.

Таким образом, только структуры, которые построены с помощью нашей модели  $WB_{4,18}$  (Рис. 2в) и удовлетворяющие вышеописанным правилам будут обладать наименьшей энергией. Основываясь на этих правилах можно построить большое количество других низкоэнергетических структур с различным составом и концентрацией бора. Важно отметить, что модель, предложенная Лехом (Lech) и др. [9], также удовлетворяет вышеописанным правилам, из чего можно заключить что наша модель  $WB_{4,18}$  и модель  $WB_{4,2}$  [9] эквивалентны.

Систематическое построение промежуточных составов для структуры  $WB_{5-x}$  было проведено и описано в разделе 3.3.4 диссертации. Это было сделано с помощью разработанной решёточной модели, которая учитывает вышеописанные правила для низкоэнергетических локальных структур. Подробное описание решёточной модели приведено в разделе 4.3.4 диссертации. После параметризации решёточной модели для высших боридов вольфрама были построены суперъчейки  $2 \times 2 \times 3$  с различным взаимным расположением атомов вольфрама и борных треугольников и рассчитаны окружения борных треугольников, соответствующие наименьшей энергии для составов от  $WB_3$  до  $WB_9$ . На Рис. 2ж показана область фазовой диаграммы высших боридов вольфрама из которой видно большое количество соединений с промежуточным составом, которые имеют низкую энергию образования. Наиболее близким составом к линии декомпозиции является  $WB_{4,2}$ , см. Рис. 2ж. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что высшие бориды вольфрама обладают большой областью гомогенности в диапазоне составов от  $WB_3$  до  $WB_5$ .

Кроме того, это согласуется с выводом о разупорядоченной структуре полученного материала.

Для синтезированных компактов на основе  $WB_{5-x}$  в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина был проведён ряд измерений механических характеристик. Твёрдость по Роквеллу измерялась как для высшего борида вольфрама  $WB_{5-x}$ , так и для твёрдого сплава 94WC-6Co с нагрузкой на индентор 600 Н. Средняя площадь отпечатка, оставленного алмазным индентором, на  $WB_{5-x}$  в 1,5 раза меньше по сравнению с твёрдым сплавом. Измеренная твёрдость образца  $WB_{5-x}$  равна 30 ГПа. Микротвёрдость по Виккерсу измерялась на приборе EMCO-TEST DuraScan-20 с нагрузкой на индентор 2 Н. Среднее значение микротвёрдости высшего борид вольфрама, полученное из 15 измерений, составило 29,3 ГПа (Табл. 1). Оно оказалось значительно ниже теоретически рассчитанного значения 45 ГПа, что объясняется присутствием непрореагировавшего аморфного бора, который приводит к уменьшению твёрдости всего материала. Твёрдость по Виккерсу для твёрдого сплава 94WC-6Co, измеренная в этих же условиях, равна 22 ГПа (Табл. 1).

Табл. 1. Микротвёрдость по Виккерсу для образцов высших боридов вольфрама в сравнении с твёрдым сплавом 94WC-6Co. Данные даны в ГПа.

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

Для образцов, полученных дуговым плавлением среднее значение твёрдости по Виккерсу составило 33,9 ГПа (Табл. 1), в то время как максимальное значение достигало 37 ГПа. Полученное значение сравнимо с ранее измеренным в работах [10] для соединения “ $WB_4$ ”, полученного методом дугового плавления, где твёрдость по Виккерсу составила 32,8 ГПа при нагрузке 2 Н [10].

Полученные результаты говорят, что измеренные значения микротвёрдости для композитов, полученных спеканием и дуговым плавлением, выше, чем для твёрдого сплава на 30% и 50% соответственно (Табл. 1). Следует отметить, что образцы, полученные дуговым плавлением, имеют размер зёрен более 100 мкм, что делает их более хрупкими [11], в то время как зёрна в спечённых образцах имеют средний размер 1 мкм.

Рассчитанные механические характеристики  $Pmmn-WB_5$  [12], смоделированных разупорядоченных структур на основе предложенных в диссертации структурных моделей соединения  $WB_{5-x}$ , а также измеренные для синтезированных компактов представлены в Табл. 2. Все рассчитанные механические характеристики предложенных разупорядоченных структур ниже, чем соответствующие величины для  $Pmmn-WB_5$ . Это связано с нерегулярным расположением борных треугольников, которые играют роль связующих звеньев между слоями бора в структуре, образуя 3D каркас. Кроме того, велика вероятность образования дефектов в структуре, в то время как в структуре  $Pmmn-WB_5$ , образованный бором 3D каркас является идеальным, что и приводит к высоким механическим характеристикам.

Табл. 2. Механические характеристики предложенных моделей соединения  $WB_{5-x}$  в сравнении с экспериментально измеренными значениями объёмного и сдвигового модулей (в ГПа), расстояние от линии декомпозиции  $\Delta H$  (в мэВ/атом). Твёрдость по Виккерсу (в ГПа) и трещиностойкость (в МПа·м<sup>0,5</sup>) рассчитывались с помощью эмпирических моделей Мажника-Оганова [13]. Значения, рассчитанные с помощью других эмпирических моделей [14,15] приведены в скобках.

Фаза	$B$	$G$	$G/B$	$H_V$	$K_{IC}$	$\Delta H$
$Pmmn-WB_5$	295	270	0.915	45,2 (45,1)	4,59 (4,01)	7
$P\bar{b}m2-WB_5$	288	224	0.775	30,2 (32,2)	4,27 (3,62)	18
$WB_{4,2}$	280	245	0.875	39,2 (36,6)	3,97 (3,64)	3
$WB_{5,71}$	286	258	0.902	42,7 (42,5)	4,21 (3,86)	82
$WB_2$	313	248	0.792	33,5 (35,8)	5,0 (4,06)	0
$WB_{5-x}-WB_2-B$	205	220	1.073	40,7* (47,9*)	3,31* (3,01*)	-
“ $WB_4$ ”	339 [10]			43,3 ± 2,9 [10]**		-

\* эти значения были рассчитаны с использованием эмпирических моделей [14,15] на основе экспериментальных данных о модулях  $B$  и  $G$ . Следует заметить, что значения  $B$  и  $G$  были измерены для композита  $WB_{5-x}-WB_2-B$ , и не могут в полной степени характеризовать механические свойства чистого  $WB_{5-x}$ .

\*\* измерения проводились при нагрузке 0,49 Н

Несмотря на разупорядоченность, твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость предложенных структур всё еще очень высоки по сравнению с твёрдым сплавом. Значение твёрдости для экспериментального образца было рассчитано на основе измеренных упругих модулей с помощью эмпирических моделей [13–15]. Следует отметить, что структура  $WB_{4,2}$ , которая наилучшим образом соответствует экспериментальной структуре показывает твёрдость 39,2 ГПа. Такое высокое значение твёрдости близко к экспериментально измеренному для образца, полученного дуговым плавлением.

**Четвёртая глава** диссертации посвящена компьютерному поиску новых сверхтвёрдых материалов на основе боридов, карбидов и нитридов других переходных металлов. В главе описываются результаты компьютерного предсказания новых соединений среди карбидов и нитридов хрома, боридов хрома, молибдена и гафния, а также приводится анализ физических свойств термодинамически стабильных и метастабильных соединений.

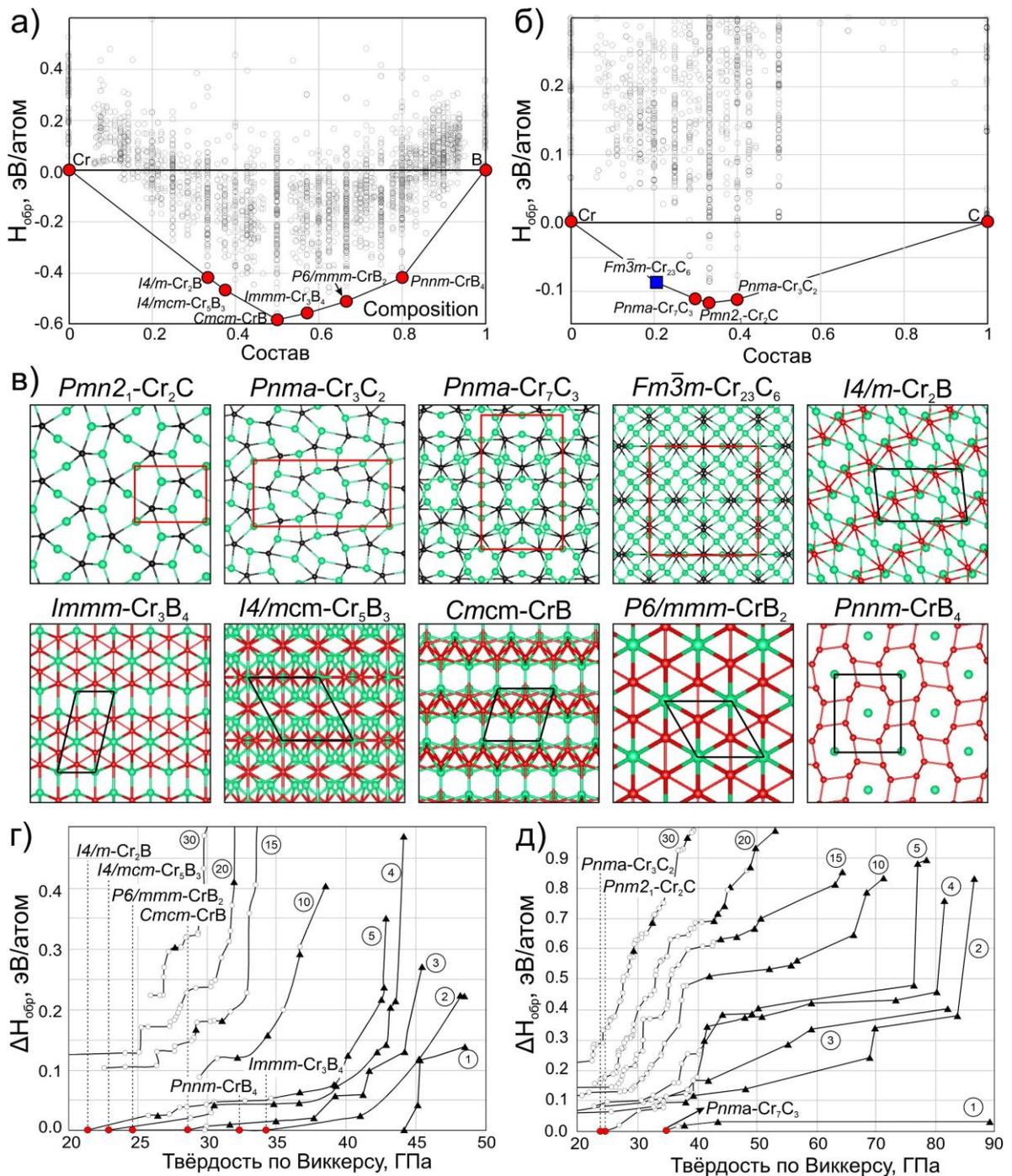


Рис. 3. Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для а) боридов и б) карбидов хрома. Красные точки обозначают стабильные соединения, выколотые – метастабильные. Квадратом обозначен карбид  $Fm\bar{3}m\text{-Cr}_{23}\text{C}_6$ , структура которого взята из работы [16]; в) кристаллические структуры предсказанных термодинамически стабильных карбидов и боридов хрома. Атомы хрома показаны зеленым цветом, углерод – чёрным, бор – красным. Результат Парето оптимизации в координатах энтальпии образования и твёрдости по Виккерсу для систем г) Cr-B и д) Cr-C. Числа в кружках обозначают номер Парето-фронта. Красные точки обозначают стабильные соединения, выколотые – метастабильные бинарные соединения, чёрные треугольники – однокомпонентные соединения.

В разделе 4.1 диссертации приводится описание результатов по предсказанию кристаллической структуры и исследованию механических свойств карбидов и

боридов хрома. Эволюционный поиск стабильных боридов и карбидов хрома проводился без внешнего давления, а расчёт энтальпий образования найденных соединений различного состава позволил построить фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для боридов и карбидов хрома, как показано на Рис. 3а,б. В системе хром-бор были предсказаны шесть термодинамически стабильных соединений  $I4/m$ -Cr<sub>2</sub>B,  $I4/mct$ -Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>,  $Stct$ -CrB,  $Immm$ -Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>,  $P6/mmm$ -CrB<sub>2</sub> и  $Pnmm$ -CrB<sub>4</sub>, в то время в системе хром-углерод были предсказаны  $Pnma$ -Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,  $Pmn2_1$ -Cr<sub>2</sub>C,  $Pnma$ -Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а экспериментально известная структура  $Fm\bar{3}m$ -Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [16] была рассчитана и добавлена вручную вследствие большого количества атомов в элементарной ячейке (116). Кристаллические структуры предсказанных соединений изображены на Рис. 3в. Помимо экспериментально известных карбидов хрома впервые было предсказано новое термодинамически стабильное соединение  $Pmn2_1$ -Cr<sub>2</sub>C. Более подробная информация о кристаллической структуре предсказанных соединений приведена в разделе 4.1.1 диссертации и в Приложении.

Для исследования механических свойств предсказанных соединений была использована многокритериальная оптимизация Парето, в которой оптимизировались сразу два физических свойства соединений – энергия и твёрдость (рассчитанная с использованием модели Ляхова-Оганова [17]). Результаты для боридов и карбидов хрома приведены на Рис. 3г,д. Все точки, соединённые линиями, принадлежат к определённому Парето-фронт. К первому Парето-фронт принадлежат наиболее стабильные соединения, имеющие наибольшую твёрдость. Дальнейшее исследование было проведено для наиболее перспективных соединений, находящихся в первых пяти Парето-фронтах, см. красные точки на Рис. 3г,д. Наибольшая твёрдость по Виккерсу наблюдается для боридов хрома. Тетраборид хрома CrB<sub>4</sub> имеет наибольшую твёрдость 47,6 ГПа, в то время как твёрдость остальных боридов хрома не превышает 35 ГПа, что хорошо согласуется с ранними экспериментальными данными [18–20].

В разделе 4.2 диссертации приводится описание исследований термодинамической стабильности и структурных особенностей нитридов хрома. Используемый в данной работе эволюционный поиск стабильных соединений в системе Cr-N позволил обнаружить только два термодинамически стабильных соединения:  $Pnma$ -CrN и  $Pnmm$ -Cr<sub>2</sub>N, см. красные точки на Рис. 4а. Эти соединения также известны из предыдущих экспериментальных исследований [21–28], хотя кристаллическая структура Cr<sub>2</sub>N до сих пор не определена. Нестехиометричные соединения в данном исследовании не рассматривались. Белыми точками обозначены предсказанные метастабильные соединения  $P6_3/mmc$ -Cr<sub>2</sub>N,  $P\bar{6}m2$ -CrN,  $R3c$ -CrN<sub>4</sub> и  $C2/m$ -CrN<sub>4</sub>. Последние два соединения содержат большое количество азота, приходящееся на один атом металла, что может быть использовано в приложениях для хранения энергии. Кристаллическая структура предсказанных нитридов хрома изображена на Рис. 4б, более детальная информация о структуре приведена в разделе 4.2.1 и Приложении диссертации.

Две фазы тетранитридов хрома с наименьшей энтальпией образования являются соединениями с высокой плотностью энергии, т.к. содержат в себе полимерные цепочки азота из 2-х атомов ( $C2/m$ -CrN<sub>4</sub>) и плоские треугольные NN<sub>3</sub>-группы (аналогичные NO<sub>3</sub>-группам, в которых кислород заменен на азот;  $R3c$ -CrN<sub>4</sub> изоструктурен кальциту CaCO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>). Эффект электронных корреляций для данных соединений оказался критически важным для стабильности. Обе фазы

тетранитридов хрома динамически нестабильные, если  $U-J = 0$  эВ и становятся динамически стабильными при  $U-J = 1$  эВ. Описание методики расчёта стабильности нитридов хрома и выбор необходимых параметров расчёта приведены в разделе 4.2.4 диссертации.

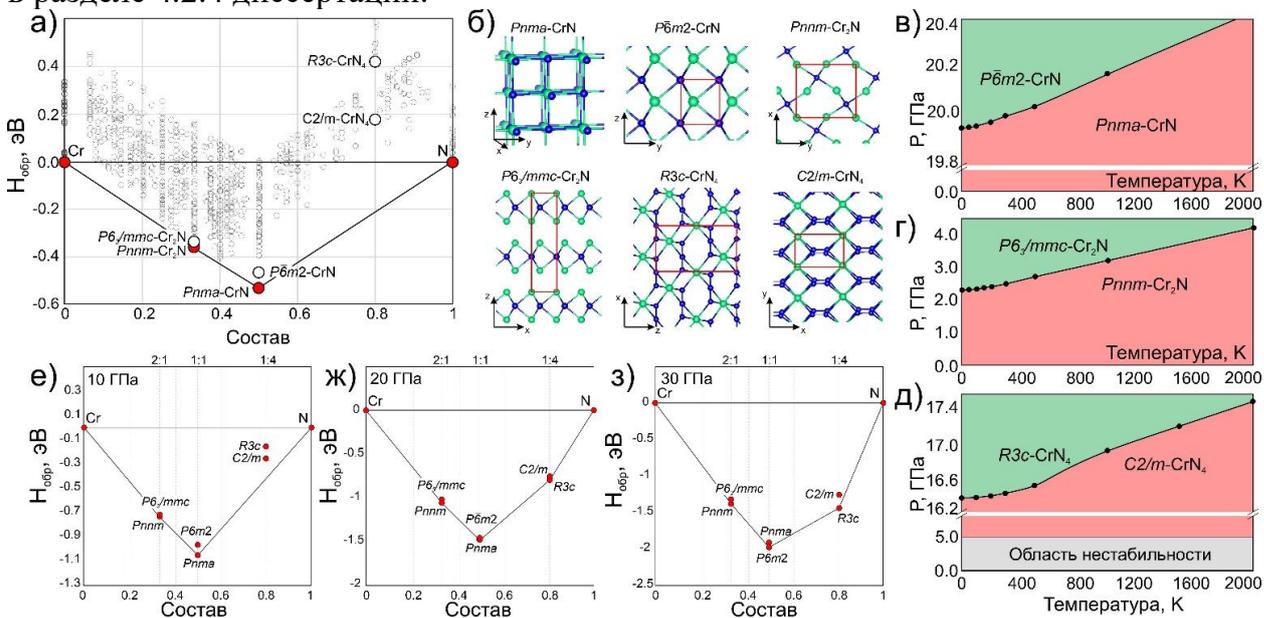


Рис. 4. а) Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для нитридов хрома при давлении 0 ГПа; б) кристаллические структуры  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{CrN}_4$ . Зелёным цветом обозначены атомы хрома, синим – азот. Фазовые  $P(T)$  диаграммы соединений в)  $\text{CrN}$ , г)  $\text{Cr}_2\text{N}$  и д)  $\text{CrN}_4$ . Фазовые диаграммы в координатах состав-энтальпия образования для нитридов хрома, рассчитанные при давлениях е) 10, ж) 20 и з) 30 ГПа

Условия термодинамической стабильности (давление, температура) оценивались путём расчёта фазовых диаграмм, изображенных на Рис. 4в-д. Для моонитридов хрома наблюдается фазовый переход  $Pnma \rightarrow P6m2$  при давлении около 20 ГПа при комнатной температуре, что является экспериментально достижимым давлением (Рис. 4в). Граница фазового равновесия между  $Pnmm$  и  $P6_3/mmc$  фазами  $\text{Cr}_2\text{N}$  показана на Рис. 4г, где  $Pnmm$  переходит в  $P6_3/mmc$  при давлении 2,5 ГПа (при комнатной температуре). Рассчитанная фазовая диаграмма перехода  $C2/m \rightarrow R3c$  в фазах  $\text{CrN}_4$  изображена на Рис. 4д, где давление фазового перехода равно 16,5 ГПа при комнатной температуре.

Как упоминалось выше, наличие полимерных цепочек азота в соединениях  $\text{CrN}_4$  позволяет рассматривать их в качестве соединений с высокой плотностью энергии. Плотность энергии в  $\text{CrN}_4$ , рассчитанная из энтальпии реакции  $\text{CrN}_4 \rightarrow \text{CrN} + 3/2 \text{N}_2$  равна 1,96 и 3,51 МДж/кг для  $C2/m$  и  $R3c$  фаз соответственно. Для сравнения отметим, что плотность энергии тринитротолуола (TNT) составляет 4,6 МДж/кг [29], а оружейного пороха – 3 МДж/кг. Полученные результаты показывают, что наличие металла, такого как Cr, уменьшает давление полимеризации азота, одновременно уменьшая (незначительно) плотность энергии.

Для оценки возможности образования новых соединений с высокой плотностью энергии ( $\text{CrN}_4$ ) были рассчитаны энтальпии образования для всех соединений в системе Cr-N при давлениях 10, 20, 30 ГПа, как показано на Рис. 4е-з. Видно, что при увеличении давления новые соединения не образуются, а  $R3c\text{-CrN}_4$  становится термодинамически стабильным при давлении выше ~15 ГПа.

В разделе 4.3 диссертации приводятся результаты компьютерного поиска новых соединений в системе Mo-V, где была предсказана структура высшего борид молибдена MoV<sub>5</sub>. Разработанная и параметризованная решёточная модель позволила провести исследование стабильности промежуточных соединений с составом между MoV<sub>3</sub> и MoV<sub>5</sub>.

С использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур была построена фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования, изображённая на Рис. 5а. Все термодинамически стабильные соединения при 0 К находятся на линии декомпозиции. Вклад энергии нулевых колебаний учитывался только для термодинамически стабильных (синие точки на Рис. 5а) и метастабильных структур (выколотые точки на Рис. 5а). Получено, что при 0 К стабильными соединениями являются  $I4_1/amd$ -MoV ( $\alpha$ -MoV),  $R\bar{3}m$ -MoV<sub>2</sub> и  $Pm\bar{3}n$ -MoV<sub>5</sub>, а метастабильными являются  $I4/mcm$ -Mo<sub>2</sub>V,  $P4/mbm$ -Mo<sub>3</sub>V<sub>2</sub>,  $Cmcm$ -MoV ( $\beta$ -MoV),  $P6_3/mmc$ -MoV<sub>2</sub>,  $P6/mmm$ -MoV<sub>2</sub>,  $P6_3/mmc$ -Mo<sub>2</sub>V<sub>5</sub>,  $R\bar{3}m$ -MoV<sub>3</sub> и  $P6_3/mmc$ -MoV<sub>4</sub>. Кристаллические структуры предсказанных соединений изображены на Рис. 5б. Детальное описание структурных особенностей и стабильности каждого из предсказанных соединений приведено в диссертации в разделе 4.3.1 и 4.3.3.

Наиболее важным и интересным результатом, полученным в данной части диссертационного исследования, является то, что был предсказан новый термодинамически стабильный пентаборид молибдена, который является структурным аналогом пентаборида вольфрама WB<sub>5</sub>, структура и свойства которого подробно описаны в Главе 3 диссертации.

Важнейшими условиями широкого практического применения предсказанного соединения MoV<sub>5</sub> является наличие у него высокой твёрдости и трещиностойкости. На основе полученных данных об упругих модулях были рассчитаны твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость предсказанных боридов молибдена. Была построена диаграмма Эшби в координатах твёрдость по Виккерсу – трещиностойкость (см. Рис. 5в), которая позволяет определить соединения с оптимальным сочетанием необходимых свойств посредством принципа оптимизации Парето. Из Рис. 5в видно, что наилучшее сочетание твёрдости и трещиностойкости, за исключением материалов, синтезируемых при высоких давлениях (алмаз и c-BN), проявляют CrV<sub>4</sub>, TiV<sub>2</sub>, WB<sub>5</sub> и WC (третий фронт Парето). Четвёртым фронтом Парето являются ZrV<sub>2</sub>, MoV<sub>3</sub> и MoV<sub>5</sub>. Видно, что MoV<sub>5</sub> превосходит широко используемый TiN как по твёрдости, так и по трещиностойкости.

Из построенной фазовой диаграммы на Рис. 5а можно отметить возможность существования большого количества метастабильных соединений, находящихся в области высших боридов молибдена, которые близки по энергии к линии декомпозиции. В случае высших боридов вольфрама выяснилось (Глава 3 диссертации), что стабильными являются разупорядоченные соединения с составом, близким к WB<sub>4,2</sub> с пространственной группой симметрии  $P6_3/mmc$ . Подобные структурные мотивы могут наблюдаться и для системы Mo-V, ввиду её схожести с системой W-V. Однако, проведённые нами исследования методами глобальной оптимизации не могут предсказывать кристаллические структуры с частичной заселённостью атомов в ячейке (из-за ограничений на размер рассматриваемых элементарных ячеек).

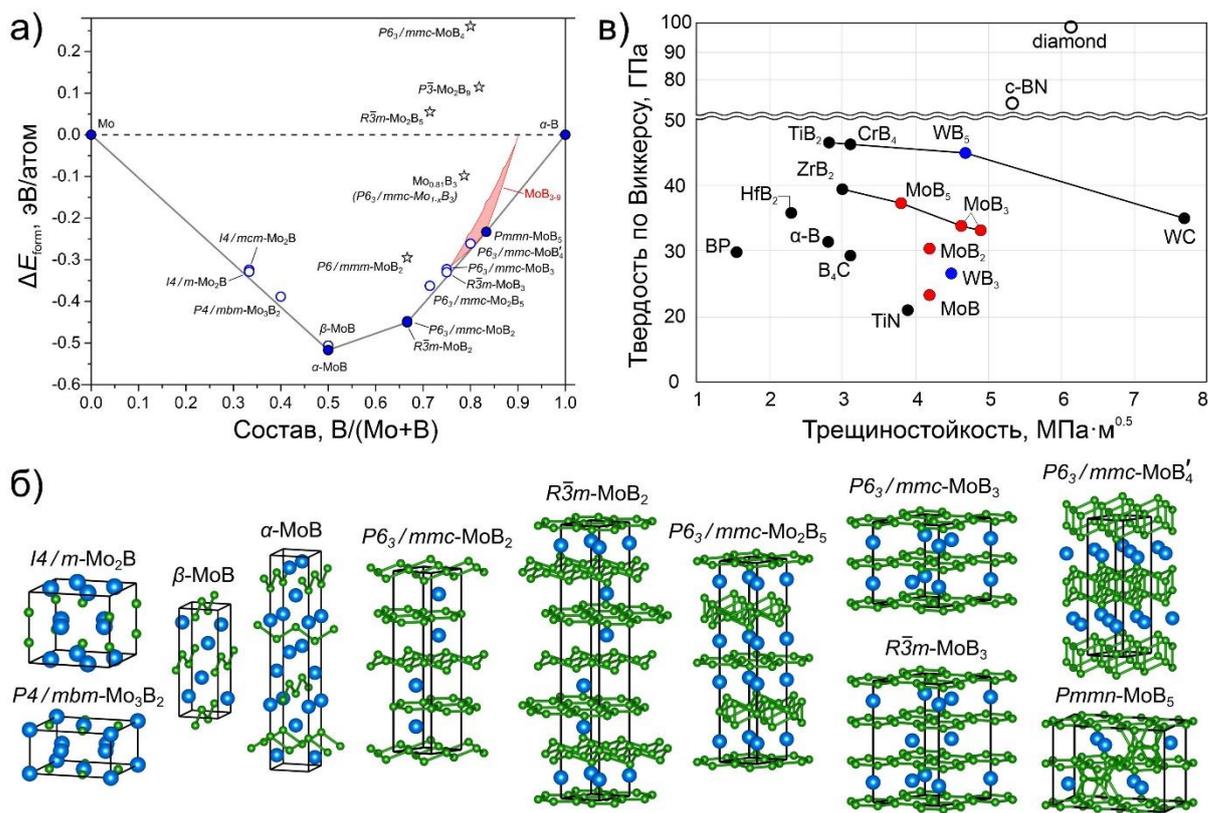


Рис. 5. а) Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы Mo-B. Выколотыми точками обозначены метастабильные соединения, закрасненными точками – термодинамически стабильные соединения, включающие  $I4_1/amd$ -MoB,  $R\bar{3}m$ -MoB<sub>2</sub> и  $Pm\bar{m}n$ -MoB<sub>5</sub>. Звездами обозначены структуры, предложенные в экспериментальных работах. Закрасненная область обозначает энергии образования высших боридов молибдена MoB<sub>x</sub> с  $3 \leq x \leq 9$ , полученных с помощью параметризованной решёточной модели; б) кристаллические структуры предсказанных соединений Mo-B. Карта распределения соединений с высокой твёрдостью и трещиностойкостью. Предсказанные бориды молибдена показаны красным цветом, известные сверхтвёрдые материалы – чёрным цветом, ранее предсказанные бориды вольфрама – синим цветом. Черные линии соответствуют третьему и четвёртому фронтам Парето, т.к. алмаз и c-BN являются первым и вторым фронтом Парето соответственно.

В то же время, анализируя структуры предсказанных нами метастабильных фаз, можно построить энергетически выгодные соединения Mo-B, имеющие промежуточный состав между MoB<sub>3</sub> и MoB<sub>5</sub>. Для этого следует обратить внимание на кристаллические структуры соединений  $P6_3/mmc$ -MoB<sub>3</sub> и  $Pm\bar{m}n$ -MoB<sub>5</sub> (см. Рис. 5а), которые имеют ярко выраженные признаки сходства, а именно, чередование графеноподобных слоёв бора с слоями молибдена. Структура MoB<sub>5</sub> может быть получена из MoB<sub>3</sub> путём замещения части атомов Mo в позиции  $2b$  тремя атомами бора, образующими треугольник (структурная единица B<sub>3</sub>). В зависимости от взаимного расположения борных треугольников будет изменяться энергия структуры и её состав.

Исследование возможного взаимного расположения борных треугольников B<sub>3</sub> требует рассмотрения большого количества конфигураций и больших суперъёчек,

что значительно усложняет проведение расчётов методами DFT. Для этого была разработана решёточная модель (Рис. 6б), позволяющая легко оценивать энергию структур с различным расположением структурных элементов  $B_3$ , которая показала очень высокую точность для высших боридов молибдена. Детальное описание разработанной решёточной модели приведено в разделе 4.3.4 диссертации.

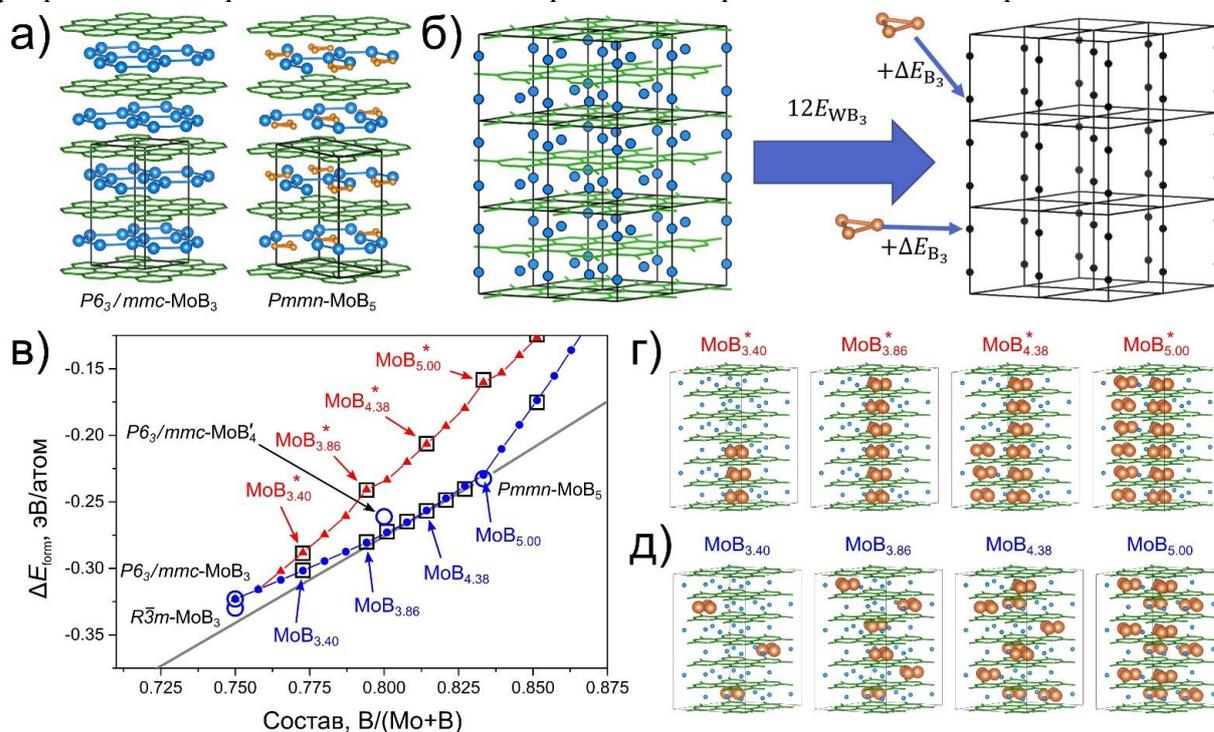


Рис. 6. а) Кристаллические структуры  $P6_3/mmc$ - $MoB_3$  и  $Pmmn$ - $MoB_5$ . Для большего понимания особенностей кристаллической структуры расстояние между каждым слоем показано увеличенным. Атомы молибдена изображены голубым цветом, графеноподобные слои бора изображены зеленым цветом, борные треугольники – оранжевым цветом; б) графическое изображение решёточной модели, где в узлах решётки расположены структурные элементы  $B_3$ ; в) энергии образования высших боридов молибдена  $MoB_{3-9}$  в зависимости от состава. Линия декомпозиции обозначена черным цветом. Структуры, полученные в процессе эволюционного поиска обозначены выколотыми точками. Структуры, полученные с помощью разработанной решёточной модели, имеющие наименьшую и наибольшую энергии образования обозначены синими кругами и красными треугольниками соответственно. Выколотые квадратные точки обозначают энергии, рассчитанные с помощью DFT. Кристаллические структуры предсказанных высших боридов с г) наибольшей и д) наименьшей энергией образования, имеющих энергетически невыгодное и выгодное расположение структурных элементов  $B_3$ . Бор изображён зеленым цветом, молибден – синим. Атомы бора, образующие треугольники, выделены оранжевым цветом.

Имея точно параметризованную решёточную модель, был проведён поиск наиболее стабильного состава, соответствующего оптимальному расположению структурных элементов  $B_3$ . Для этого был проведён поиск прямым перебором и расчётом энергии суперъячеек  $2 \times 2 \times 3$  структуры  $P6_3/mmc$ - $MoB_3$  с различным количеством и окружением структурных элементов  $B_3$ . Рассчитанные энергии образования для построенных нестехиометричных структур изображены на Рис. 6в. Увеличение содержания бора в соединении приводит к уменьшению энергии

образования. Структура с составом  $\text{MoV}_{4,02}$  (суперъячейка  $2 \times 2 \times 3$ ) на 2 мэВ/атом выше линии декомпозиции, см. Рис. бв. Структуры с большим количеством бора также имеют низкую энергию образования (близкую к линии декомпозиции) в диапазоне составов от  $\text{MoV}_4$  до  $\text{MoV}_5$ . При этом самой стабильной структурой является  $\text{MoV}_5$ . Дальнейшее увеличение содержания бора приводит к дестабилизации соединений (энергия образования увеличивается).

Таким образом, диапазон составов для  $\text{MoV}_x$ , где  $4 \lesssim x \leq 5$  является наиболее стабильным в рассматриваемом типе структуры. Наибольшим возможным количеством бора, при этом обладает структура  $\text{MoV}_5$ . Для проверки точности полученных результатов энергия образования некоторых структур была пересчитана в рамках метода DFT. Полученные данные обозначены квадратными точками на Рис. бв, которые согласуются с данными решёточной модели. В процессе поиска стабильных структур были также получены данные о структурах, имеющих наибольшую энергию. Это позволяет определить причины увеличения энергии соединения при изменении окружения структурных элементов  $\text{V}_3$ . Кристаллические структуры наименее и наиболее стабильных соединений изображены на Рис. бг,д, которые наглядно демонстрируют их отличительные особенности. Низкоэнергетические структуры, изображенные на Рис. бд, не являются уникальными. Множество различных конфигураций расположения борного треугольника соответствуют основному состоянию, что также свидетельствует о его разупорядоченной природе.

Для построенных низкоэнергетичных структур было проведено моделирование дифрактограмм и их сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Интенсивность пика на  $19,7^\circ$  определяется заселённостью позиции  $2b$  атомами молибдена. Замещение большого количества атомов молибдена на структурные элементы  $\text{V}_3$ , приводящая к составу  $\text{MoV}_{4,7}$ , позволяет уменьшить относительную интенсивность этого пика. Таким образом, смоделированная дифрактограмма становится похожей на экспериментальную, для структуры  $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_3$ . Процесс моделирования дифрактограмм разупорядоченных структур подробно описан в разделе 4.3.6 диссертации.

В разделе 4.4 диссертации приведены результаты комплексного исследования системы Hf-V. В результате эволюционного поиска было найдено 30 стабильных и метастабильных боридов гафния различного состава (в т.ч.  $\text{Hf}_2\text{V}$ ,  $\text{Hf}_3\text{V}_2$ ,  $\text{Hf}_7\text{V}_6$ ,  $\text{HfV}$ ,  $\text{Hf}_3\text{V}_4$ ,  $\text{Hf}_2\text{V}_3$ ,  $\text{HfV}_2$ ,  $\text{HfV}_3$ ,  $\text{HfV}_4$ ,  $\text{HfV}_5$ ,  $\text{HfV}_6$ ,  $\text{HfV}_{12}$ ), в которых наблюдается большое разнообразие структурных мотивов бора (зигзагообразная цепь, лента, графеноподобные листы с различным количеством слоёв и трёхмерный каркас).

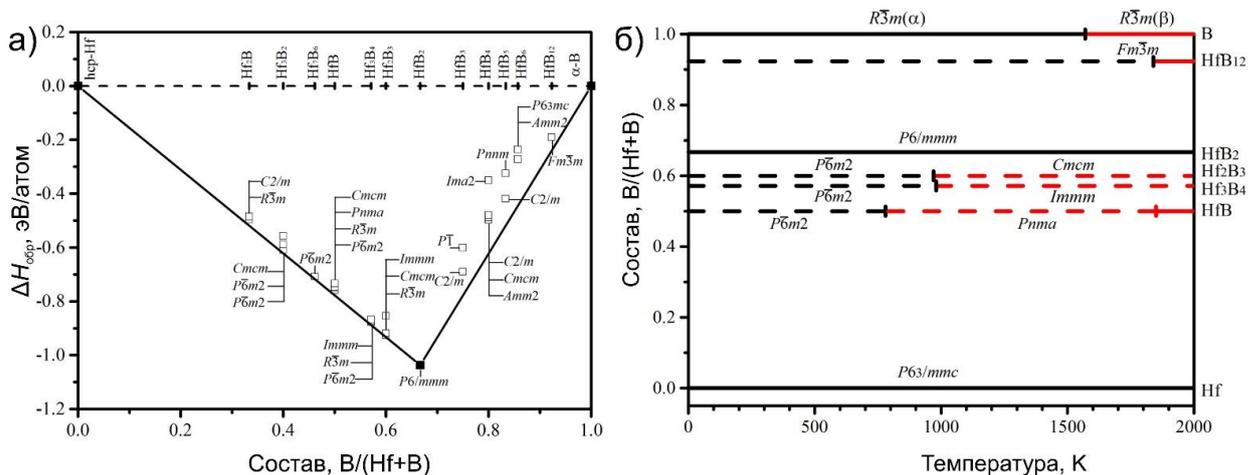


Рис. 7. а) Рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы Hf-V при 0 К. Метастабильные соединения обозначены выколотыми точками, стабильные – закрасненными; б) рассчитанная фазовая диаграмма в координатах состав-температура для системы Hf-V. Пунктирные линии отображают метастабильные соединения.

Помимо трёх экспериментально известных боридов гафния, было предсказано множество метастабильных соединений с энтальпиями образования близкими к линии декомпозиции, см. Рис. 7а. Описание кристаллических структур предсказанных соединений приведено в разделе 4.4.1 диссертации.

Изменение внешних условий, таких как температура и давление, могут стабилизировать ранее метастабильные соединения, что позволит синтезировать их при конечной температуре и давлении. Для боридов гафния было проведено детальное исследование термодинамической стабильности всех предсказанных соединений при конечных температурах. На Рис. 7б изображена фазовая диаграмма в координатах состав-температура, откуда видно, что  $Pnma$ -HfV и  $Fm\bar{3}m$ -HfV<sub>12</sub>, метастабильные при нулевой температуре, становятся термодинамически стабильными при высоких температурах (1850 и 1840 К соответственно), что согласуется с экспериментальными данными [30]. Другие метастабильные бориды гафния остаются метастабильными как при низких, так и при высоких температурах. Полученные результаты объясняют, почему необходимо проводить детальное исследование температурной стабильности не только термодинамически стабильных соединений (лежащих на линии декомпозиции), но и метастабильных.

Детально рассматривая кристаллические структуры предсказанных боридов гафния можно заметить, что в них наблюдаются одни и те же структурные мотивы подрешётки бора. Было определено шесть основных конфигураций бора в предсказанных бориде гафния, названные так, чтобы они смогли полным образом описать образованную подрешётку бора: зигзажная цепочка, лента, графеноподобный слой, двухслойный, трехслойный и 3D каркасы. Кристаллические структуры боридов гафния с указанными типами конфигураций изображены на Рис. 8а. При  $V/Hf \leq 1$  атомы бора наблюдаются в двух возможных конфигурациях: 2D графеноподобный слой и 1D зигзажная цепочка. В случае, если  $1 < V/Hf \leq 2$ , то графеноподобный слой бора также является низкоэнергетической конфигурацией, которая наблюдается в соединениях  $P\bar{6}m2$ -Hf<sub>3</sub>V<sub>4</sub>,  $R\bar{3}m$ -Hf<sub>2</sub>V<sub>3</sub> и  $P6/mmm$ -HfV<sub>2</sub> при  $T = 0$  К. Кроме 2D графеноподобного слоя также были найдены 1D зигзажные ленты бора в метастабильных соединениях  $Immm$ -Hf<sub>3</sub>V<sub>4</sub> и  $Cmcm$ -Hf<sub>2</sub>V<sub>3</sub>, см. Рис. 8а. Для соединений с  $V/Hf > 2$  атомы бора образуют 2D многослойный слоистый или 3D

каркасы. В предсказанных соединениях  $C2/m\text{-HfV}_3$ ,  $Cmcm\text{-HfV}_4$  и  $C2/m\text{-HfV}_4$  наблюдаются двухслойные структуры бора между слоями гафния, см. Рис. 8а. В  $Amm2\text{-HfV}_4$  и  $Amm2\text{-HfV}_6$  наблюдаются трёхслойные структуры бора. В других боридах гафния ( $P\bar{1}\text{-HfV}_3$ ,  $Ima2\text{-HfV}_4$ ,  $C2/m\text{-HfV}_5$ ,  $Pnmm\text{-HfV}_5$ ,  $P63mc\text{-HfV}_6$ , и  $Fm\bar{3}m\text{-HfV}_{12}$ ), атомы бора образуют 3D каркас.

При анализе соединений с одинаковым составом (полиморфы), было замечено, что различия в механических характеристиках обусловлены структурными особенностями борной подрешётки в материале. Предсказанные соединения с одинаковым содержанием бора обладают большим разнообразием упругих модулей и твёрдости по Виккерсу. Чтобы определить взаимосвязь между количеством, конфигурацией бора и механическими характеристиками соединения были построены три диаграммы (см. Рис. 8б-г), показывающие зависимость объёмного, сдвигового модулей и твёрдости по Виккерсу от концентрации бора. При этом данные были разделены на группы, соответствующие различным конфигурациям подрешётки бора.

Как видно из Рис. 8б-г все три рассчитанные характеристики соединений  $\text{Hf}_x\text{V}_y$  с  $y/x = 0,5-2$  с графеноподобными слоями бора нелинейно возрастают с увеличением концентрации бора (чёрная линия на графиках). Аналогичное поведение наблюдается для соединений с  $y/x = 0,5-1$ , содержащих зигзажные цепочки бора (см. красную линию на Рис. 8б-г), но с более высокими значениями модулей упругости и твёрдости по Виккерсу, чем их аналоги с графеноподобными слоями бора. Подрешётка бора с многослойными конфигурациями наблюдается только для высших боридов  $\text{Hf}_x\text{V}_y$  с  $y/x = 3-6$ . Такие соединения имеют высокие упругие модули и очень высокую твёрдость по Виккерсу от 40 до 50 ГПа (см. розовую линию на Рис. 8б-г). Интересно отметить, для соединений с  $y/x = 1,5-12$  с 3D каркасами бора не наблюдается зависимости механических характеристик от содержания бора (зеленые квадраты на Рис. 8б-г).

Было сделано предположение, что такое необычное поведение (для других конфигураций бора наблюдается рост механических свойств с увеличением бора) может быть связано с отсутствием детальной классификации 3D каркасов бора в этих структурах. Таким образом, только те соединения, которые обладают изотропными трехмерными каркасами бора могут проявлять высокую механическую прочность и твёрдость.

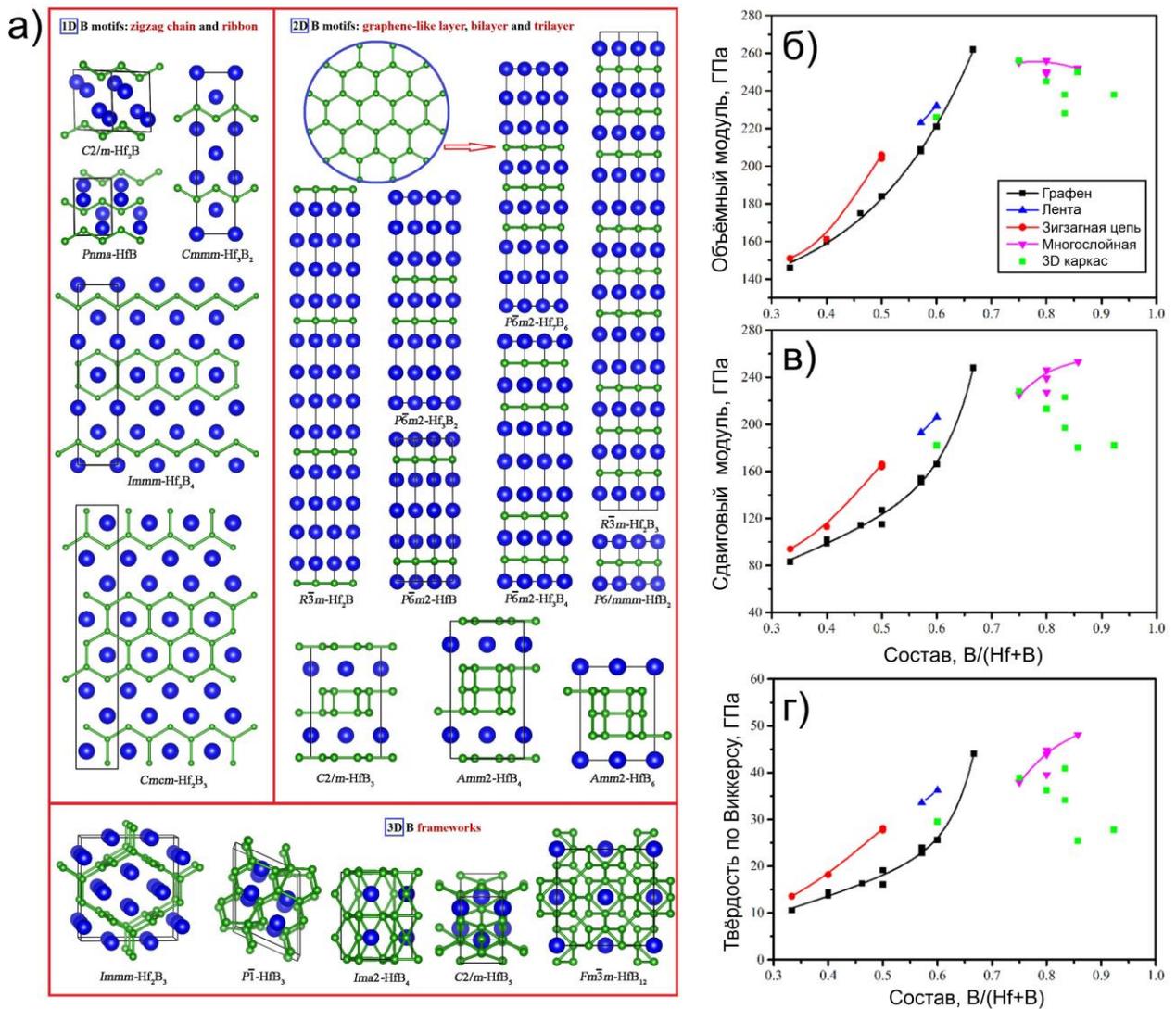


Рис. 8. а) Кристаллические структуры предсказанных боридов гафния. Структуры разделены на группы в соответствии с основным мотивом борной подрешётки. Рассчитанные зависимости б) объёмного, в) сдвигового модулей и г) твёрдости по Виккерсу от содержания бора для различных структурных мотивов борной подрешётки.

В разделе 4.6 приводится обсуждение и обобщение полученных результатов по исследованию твёрдых и сверхтвёрдых соединений. Полученные результаты дают полезную информацию для экспериментаторов и технологов. Используя описанные выше методы поиска и анализа новых структур можно составить технологические рекомендации по синтезу соединений и создания материалов с необходимым набором механических свойств. Для расширения поля новых структур были построены и исследованы другие системы боридов и карбидов переходных металлов, а также рассчитаны механические характеристики известных твёрдых и сверхтвёрдых материалов. В результате была построена карта распределения материалов, обладающих различным сочетанием твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости (Рис. 9).



являются магнитными при давлениях ниже 100 и 170 ГПа, соответственно, и проявляют стабильную ферромагнитную конфигурацию. В отличие от  $\text{UH}_3$ , где основной вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносят электроны атомов урана, в высших гидридах урана основной вклад в электронную плотность на уровне Ферми вносят атомы водорода. Структурное сходство между  $P6_3/mmc$ - $\text{UH}_7$  и  $P\bar{6}m2$ - $\text{U}_2\text{H}_{13}$  приводит к схожести их электронных свойств. Также, стабильная  $P6_3/mmc$  и метастабильная  $F\bar{4}3m$  модификации  $\text{UH}_9$  (которые являются политипами) имеют одинаковую электронную структуру вследствие схожей кристаллической структуры, что также приводит к одинаковым сверхпроводящим свойствам этих соединений. В Табл. 3 приведены рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов урана

Табл. 3. Предсказанные сверхпроводящие характеристики высших гидридов урана. Два значения  $T_C$  рассчитаны с помощью численного решения уравнения Элиашберга для  $\mu^*$  равного 0,1 (верхнее значение) и 0,15 (нижнее значение) соответственно.

Соединение	Группа симметрии	P, ГПа	$\omega_{\log}$ , К	$\lambda$	$T_C$ , К
$\text{UH}_7$	$P6_3/mmc$	20	873,8	0,83	54,1 43,7
		0	764,9	0,95	65,8 56,7
$\text{UH}_8$	$Fm\bar{3}m$	50	873,7	0,73	33,3 23,4
		0	450,3	1,13	55,2 46,2
$\text{UH}_9$	$P6_3/mmc$	300	933,4	0,67	31,2 19,9
		0	397,1	1,61	56,9 47,5

Раздел 5.2 диссертации посвящён теоретическому предсказанию сверхпроводящих гидридов тория при давлениях до 200 ГПа, исследованию их структурных особенностей, стабильности, электронных и сверхпроводящих свойств. Результатом эволюционного поиска гидридов тория служит фазовая диаграмма в координатах состав-давление, изображённая на Рис. 10а, которая позволяет определить области термодинамической стабильности предсказанных гидридов тория. Было показано, что при давлениях выше чем 100 ГПа только 3 соединения остаются термодинамически стабильными, а именно  $I4/mmm$ - $\text{ThH}_4$ ,  $P2_1/c$ - $\text{ThH}_7$  и  $Fm\bar{3}m$ - $\text{ThH}_{10}$ .

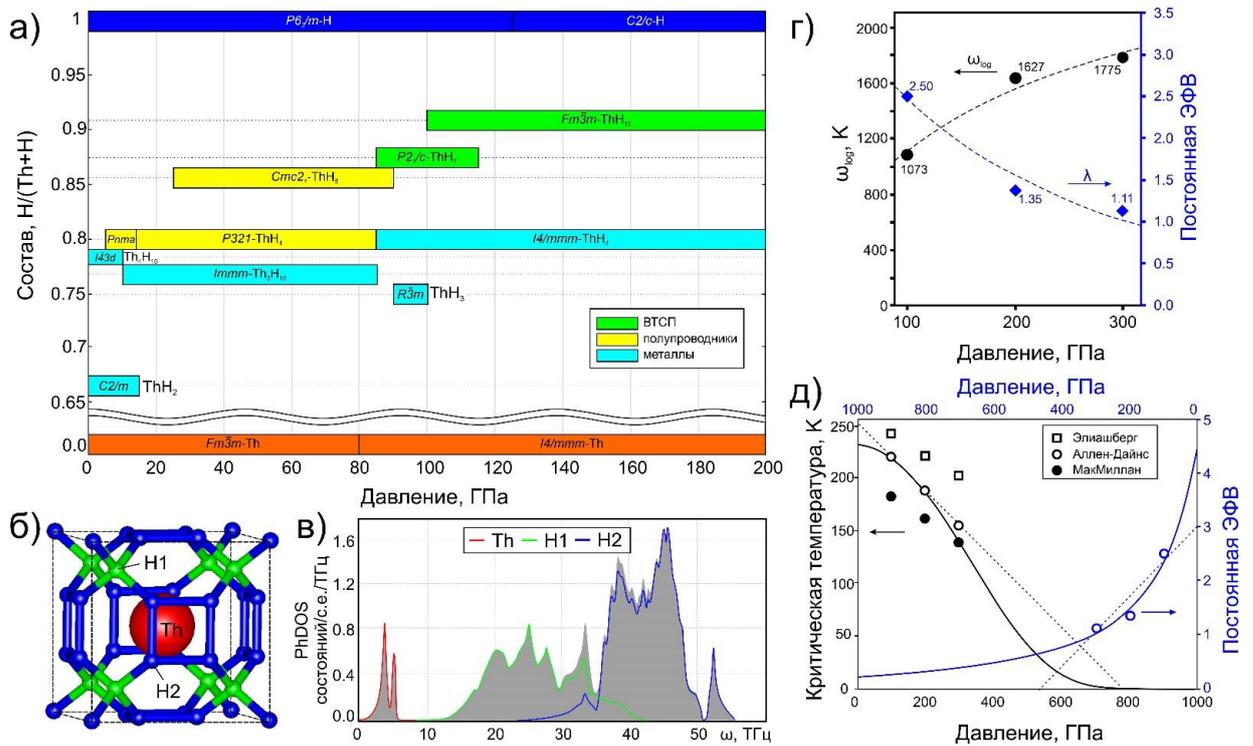


Рис. 10. а) Фазовая диаграмма в координатах состав-давление для системы Th-H. Желтый, синий и зелёный цвета указывают на полупроводниковые, нормальные металлические и ВТСП соединения соответственно; б) кристаллическая структура декагидрида тория. Атом тория изображён красным цветом, два симметрично неэквивалентных атома водорода (Н1 и Н2) изображены зелёным и синим цветами; в) плотность фоновых состояний, спроецированная на каждый тип атомов при давлении 100 ГПа; г) логарифмическая частота  $\omega_{log}$  и постоянная ЭФВ как функции давления; д) критическая температура ThH<sub>10</sub> и постоянная ЭФВ в зависимости от давления. Точки – рассчитанные данные, линия – аналитическое выражение (см. раздел 5.2.3 диссертации).

Важно отметить, что среди известных высших ВТСП гидридов, таких как LaH<sub>10</sub> [5–7], YH<sub>10</sub> [31], AcH<sub>10</sub> [32] (см. раздел 6.2 диссертации), декагидрид тория уникален благодаря самому низкому давлению стабилизации 100 ГПа, по сравнению с ~200 ГПа для LaH<sub>10+x</sub> [5–7], 250 ГПа для YH<sub>10</sub> [31] и 200 ГПа для AcH<sub>10</sub> [32]. Гидриды *I4/mmm*-ThH<sub>4</sub> и *Fm3m*-ThH<sub>10</sub> стабильны по крайней мере до 200 ГПа согласно проведённым расчётам (см. Рис. 10а). Кроме того, *I4/mmm*-ThH<sub>4</sub> и *Fm3m*-ThH<sub>10</sub> сохраняют термодинамическую и динамическую стабильность при более высоких давлениях до 300 ГПа.

Кристаллическая структура ThH<sub>10</sub> показана на Рис. 10б. Атомы водорода образуют каркасы H<sub>32</sub> вокруг каждого атома тория, а координационное число тория необычно большое, равное 23, в то время как расстояние Th-H находится в диапазоне от 2,03 до 2,23 Å при 100 ГПа. Рассчитанные плотности фоновых состояний, спроецированные на каждый тип атомов в *Fm3m*-ThH<sub>10</sub>, показывают наличие трёх основных вкладов в фоновую плотность. Два пика при ~5 ТГц соответствуют колебаниям атомов тория внутри водородного каркаса (красный цвет на Рис. 10в). Следующие наборы пиков (зелёный цвет) соответствуют колебаниям атомов водорода, расположенных между H<sub>8</sub> кубами (Н1 тип с Н-Н расстоянием 1,297 Å). Высокочастотная область соответствует атомам водорода в кубах (Н2 тип, синий цвет) с Н-Н расстоянием 1,149 Å.

Рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных металлических гидридов тория ( $R\bar{3}m$ -ThH<sub>3</sub>,  $Im\bar{m}m$ -Th<sub>3</sub>H<sub>10</sub>,  $I4/m\bar{m}m$ -ThH<sub>4</sub>,  $P2_1/c$ -ThH<sub>7</sub> и  $Fm\bar{3}m$ -ThH<sub>10</sub>) представлены в Табл. 4. Проведённые расчёты показывают, что спектральная функция Элиашберга  $\alpha^2F(\omega)$  для ThH<sub>10</sub> при 100 ГПа имеет вид, похожий на спектр для ниобия с двумя “холмами”. Для этого типа  $\alpha^2F(\omega)$  функции численное решение уравнений Элиашберга может быть аппроксимировано формулой Аллена-Дайнса [33]. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние была получена в диапазоне от 177 до 221 К (в зависимости от значения  $\mu^*$ ). Подробное описание рассчитанных сверхпроводящих характеристик предсказанных соединений приведено в разделе 5.2.3 диссертации.

Табл. 4. Сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов тория. Значения  $T_C$  приведены для  $\mu^* = 0,1$ , в скобках приведены значения  $T_C$  для  $\mu^* = 0,15$ .  $T_C$  рассчитывалась с использованием формул Аллена-Дайнса (A-D), МакМиллана (McM) и численного решения уравнения Элиашберга (E).

Фаза	P, ГПа	$\lambda$	$\frac{N_f}{\text{сост.}/(\text{\AA}^3 \cdot \text{Ry})}$	$\omega_{\log}$ , К	$T_C(\text{McM})$ , К	$T_C(\text{A-D})$ , К	$T_C(\text{E})$ , К
$R\bar{3}m$ -ThH <sub>3</sub>	100	0,11	0,42	1664	~ 0	~ 0	~ 0
$Im\bar{m}m$ -Th <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	10	0,48	0,48	379	3,8 (1,2)	3,9 (1,2)	3,9 (1,2)
$I4/m\bar{m}m$ -ThH <sub>4</sub>	85	0,36	0,28	1003	2,97 (0,5)	3,0 (0,5)	3,0 (0,5)
$P2_1/c$ -ThH <sub>7</sub>	100	0,84	0,23	1192	61,4 (43,4)	64,8 (45,3)	62 (46)
$Fm\bar{3}m$ -ThH <sub>10</sub>	100	2,50	0,215	1073	176,8 (160,3)	221,1 (193,9)	241,2 (220)
	200	1,35	0,227	1627	166,3 (139,4)	182,6 (150,5)	228 (205)
	300	1,11	0,23	1775	144,2 (114,2)	155,4 (121,4)	201 (174)

Так как  $Fm\bar{3}m$ -ThH<sub>10</sub> стабилен в широком диапазоне давлений (см. Рис. 10а), для него были рассчитаны основные параметры сверхпроводящего состояния в зависимости от давления, которые приведены на Рис. 10г,д. Была рассчитана спектральная функция Элиашберга  $\alpha^2F(\omega)$  для давлений 100, 200 и 300 ГПа и получено, что постоянная ЭФВ уменьшается с давлением, в то время как  $\omega_{\log}$  увеличивается, как видно из Рис. 10г. Построенная зависимость  $T_C$  от давления является монотонно убывающей с увеличением давления, см. Рис. 10д. Таким образом, данное соединение является перспективным кандидатом для проведения целенаправленного синтеза.

В разделе 5.3 был проведён целенаправленный синтез декагидрида тория, а также всех ранее предсказанных гидридов тория в сотрудничестве с сотрудниками Института Кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН к.ф.-м.н. Трояном И.А. и к.ф.-м.н. Ивановой А.Г., а также аспирантом Сколтеха Семенком Д.В. Расшифровка и исследование кристаллической структуры синтезированных соединений проводилось на линии синхротронного излучения ID-27, Европейского фонда синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Подробное описание проведённых экспериментов приведено в разделе 5.3.1 диссертации.

Нагрев экспериментального образца двумя лазерными импульсами, длительностью 0,3 с до 1800 К (мощность лазера 18 Вт) привел к изменению морфологии образца, которая наблюдалась через микроскоп. В результате исследования полученной дифрактограммы образца при давлении 88 ГПа после нагрева было определено, что была синтезирована смесь тория и низших гидридов тория:  $P321\text{-ThH}_4$ , исходный  $bct\text{-Th}$  и  $I4/mmm\text{-ThH}_4$  (см. раздел 5.3.2). После первого нагрева образца М2, давление в алмазной камере было повышено до 152 ГПа с последующим нагревом до  $\sim 1400$  К. В результате повторного нагрева был получен образец, состоящий только из  $I4/mmm\text{-ThH}_4$ . Следует отметить, что кристаллическая структура  $I4/mmm\text{-ThH}_4$  и область стабильности были предсказаны ранее в нашей работе (см. раздел 5.2), что отлично согласуется с результатами эксперимента.

Из-за того, что при предыдущем нагреве не было получено новых высших гидридов тория, был проведен еще один дополнительный лазерный нагрев образца М2 при давлении 152 ГПа с применением 4х лазерных импульсов длительностью 0,3 с каждый и мощностью 60 Вт, что привело к нагреванию образца до  $\sim 2000$  К при каждом импульсе. После многократного нагрева форма образца М2 осталась неизменной. Измеренные дифрактограммы образца М2 после нагрева показывают стремительное образование нового соединения в тех точках, где ранее наблюдался только тетрагидрид  $I4/mmm\text{-ThH}_4$ . Новые рефлексы были отнесены к ранее неизвестному высшему гидриду тория с гексагональной структурой –  $P6_3/mmc\text{-ThH}_9$ , которое может образоваться посредством реакции  $\text{ThH}_4 + 2.5\text{H}_2 \rightarrow \text{ThH}_9$  (см. Рис. 11а). Полученное соединение  $\text{ThH}_9$  является структурным аналогом ранее предсказанного  $P6_3/mmc\text{-UH}_9$ .

Табл. 5. Параметры сверхпроводящего состояния  $P6_3/mmc\text{-ThH}_9$  при 100 и 150 ГПа, рассчитанные посредством решения уравнения Элиашберга ( $E$ ) и формулы Аллена-Дайнса (A-D).  $\gamma$  – постоянная Зоммерфельда. Рассчитанные значения даны для  $\mu^* = 0,1$  (0,15),  $\beta$  – изотопный коэффициент

Параметры	$P6_3/mmc\text{-ThH}_9$	
	100 ГПа	150 ГПа
$\lambda$	2,15	1,73
$\omega_{log}$ , К	728	957
$\beta$	0,48 (0,47)	0,48 (0,47)
$T_C$ (A-D), К	138 (118)	145 (123)
$T_C$ (E), К	156 (142)	161 (145)
$T_C$ (E, $\text{ThD}_9$ ), К	112 (102)	115 (105)
$\Delta(0)$ , мэВ	35,2 (31,2)	33,9 (29,6)
$\mu_0 H_C(0)$ , Т	41 (37)	37 (33)
$\Delta C/T_C$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	25,8	19,9 (19,3)
$\gamma$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	8,69	7,52
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5,24 (5,11)	4,89 (4,74)

Вследствие того, что  $P6_3/mmc\text{-ThH}_9$  был предсказан в нашем предыдущем исследовании [34] в качестве термодинамически метастабильного соединения, его физические свойства не были детально исследованы, т.к. акцент делался на термодинамически стабильные соединения при 0 К [34]. Принимая во внимание успешный экспериментальный синтез  $\text{ThH}_9$ , теоретически была исследована

стабильность данного соединения с учётом вклада энергии нулевых колебаний  $U_{ZPE}(V, T) = \frac{1}{2} \int g(\omega(V)) \hbar \omega d\omega$ , что привело к стабилизации этого соединения. Получено, что энергия нулевых колебаний играет важнейшую роль в стабилизации  $\text{ThN}_9$  при давлениях выше 105 ГПа. Рассчитанные параметры сверхпроводящего состояния для синтезированного  $\text{ThN}_9$  приведены в Табл. 5.

Зависимости удельного электрического сопротивления образцов нонагидрида и декагидрида тория внутри камеры высокого давления показаны на Рис. 11в,г. Видно, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для  $\text{ThN}_9$  равна 146 К при давлении 170 ГПа (Рис. 11в), что хорошо согласуется с предсказаниями. Зависимость сопротивления от температуры для синтезированного декагидрида тория изображена на Рис. 11г, где  $T_C = 159$  К. Теоретические расчёты критической температуры при давлении 200 ГПа для декагидрида тория дают значения в диапазоне 150–183 К с использованием формулы Аллена-Дайнса и  $\mu^* = 0,1-0,15$ . Линейная экстраполяция на более низкие давления в 174 ГПа даёт значение  $T_C$  в диапазоне 160-193 К. Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что значение кулоновского псевдопотенциала в  $\text{ThN}_{10}$  должно быть больше, чем общепринятая величина 0,15.

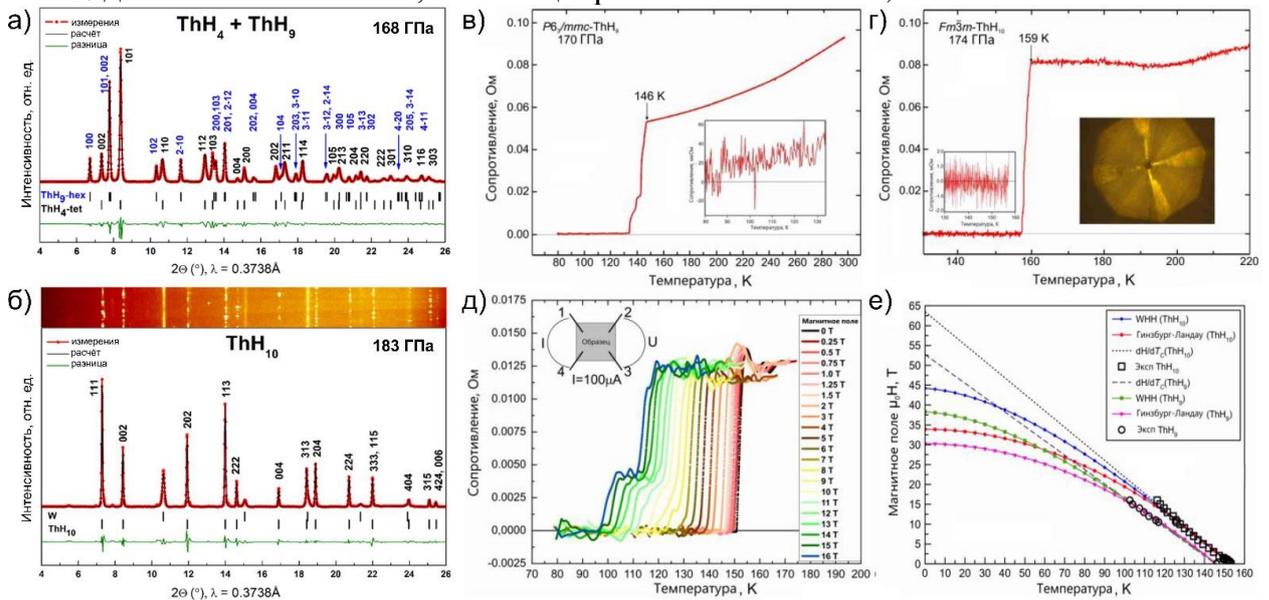


Рис. 11. Уточнение структуры по методу ЛеБеля (Le Bail) для а)  $\text{Rb}_3/\text{mmc-ThN}_9 + \text{ThN}_4$  при давлении 168 ГПа после четвертого нагрева и б)  $\text{ThN}_{10}$  при давлении 183 ГПа. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – уточнённая модель, зелёная – разница. Измерения зависимости удельного электрического сопротивления от температуры в образцах в)  $\text{Rb}_3/\text{mmc-ThN}_9$  и г)  $\text{Fm}\bar{3}m\text{-ThN}_{10}$ . Вставки показывают область сопротивления вблизи нуля; д) зависимость удельного сопротивления от температуры для внешних магнитных полей 0-16 Т при 170 ГПа; е) зависимость критической температуры от внешнего магнитного поля для  $\text{ThN}_{10}$  и  $\text{ThN}_9$ .

Сверхпроводящий характер синтезированных соединений был подтверждён измерением зависимости критической температуры от внешнего магнитного поля в диапазоне 0-16 Т, что показано на Рис. 11д. Измерения проводились в лаборатории физики высокотемпературных сверхпроводников Физического института им. П.Н. Лебедева РАН под руководством д.ф.-м.н. В.М. Пудалова. Видно, что при приложении магнитного поля больше 8 Т начинает появляться ступень на

измеренной зависимости, Рис. 11д. Эта ступень хорошо объясняется присутствием фазы  $\text{ThH}_9$  в основном соединении  $\text{ThH}_{10}$  в качестве примеси [35], которая имеет меньшее значение  $H_C$  и  $|dH/dT_C| = 0,36$  Т/К. Экстраполяция зависимости верхнего критического магнитного поля от температуры  $\mu_0 H_{C2}(T)$  линейной функцией (пунктирная линия на Рис. 11е) позволяет получить значения 64 и 53 Т для *fcc*- $\text{ThH}_{10}$  и *hcp*- $\text{ThH}_9$  соответственно. Использование модели Вертхамера-Хельфанда-Хоэнберга (Werthamer-Helfand-Hohenberg, WHH model) [36] упрощённой Баумгартнером (Baumgartner) и др. [37] даёт значения 45 Т ( $\text{ThH}_{10}$ ) и 38 Т ( $\text{ThH}_9$ ) (Рис. 11е).

**Шестая глава** посвящена теоретическому исследованию стабильности и физических свойств гидридов железа, актиния и лантана. В разделе 6.1 приведены результаты компьютерного поиска стабильных гидридов железа под давлением до 150 ГПа, изучению областей стабильности новых предсказанных соединений и их электронных свойств. Были получены данные, позволяющие говорить о богатом полисоматизме системы Fe-H. Кроме того, были предсказаны структуры с необычным составом, такие как  $\text{Fe}_3\text{H}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{H}_8$  и  $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$ . Соединение *I4/mmm*- $\text{FeH}_5$ , которое недавно было синтезировано экспериментально при давлениях выше 130 ГПа [38], оказалось термодинамически стабильным в диапазоне давлений от 85 до 150 ГПа. Важно отметить, что кроме  $\text{FeH}_5$  был предсказан новый термодинамически стабильный супергидрид железа *C2/m*- $\text{FeH}_6$  при давлениях выше 35 ГПа.

Для исследования электронных свойств высших гидридов железа были рассчитаны плотности электронных состояний и зонная структура  $\text{FeH}_5$  и  $\text{FeH}_6$  при давлении 150 ГПа и нулевой температуре. Анализ зонных структур показал, что оба высших гидроксида железа  $\text{FeH}_5$  и  $\text{FeH}_6$  имеют электронные характеристики, соответствующие двумерным металлам.

В разделе 6.2 описываются результаты компьютерного поиска, всестороннего исследования термодинамической стабильности и сверхпроводящих свойств предсказанных гидридов актиния методами компьютерного моделирования. Предсказанная высокобарная фазовая диаграмма гидридов актиния представлена на Рис. 12а. Из фазовой диаграммы видна богатая химия гидридов актиния, о чём говорит большое количество предсказанных высших гидридов, которые термодинамически стабильны при давлениях выше 100 ГПа. Особенности кристаллической структуры предсказанных гидридов актиния детально описаны в разделе 6.2.1 диссертации.

Наиболее интересным результатом является предсказание таких гидридов как *C2/m*- $\text{AcH}_8$ , *R $\bar{3}m$* - $\text{AcH}_{10}$ , *I4/mmm*- $\text{AcH}_{12}$  и *P $\bar{6}m2$* - $\text{AcH}_{16}$ . Именно эти соединения могут быть потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками вследствие большого количества водорода, приходящегося на один атом металла. Важно отметить, что для состава  $\text{AcH}_{10}$  были предсказаны две полиморфные модификации с пространственными группами симметрии *Sm* и *R $\bar{3}m$* . При давлении 140 ГПа *Sm*- $\text{AcH}_{10}$  претерпевает фазовое превращение в более симметричную тригональную модификацию *R $\bar{3}m$* - $\text{AcH}_{10}$ . Аналог этой полиморфной модификации наблюдался также в системе La-H [5–7,31,39]. Стабильность соединения *I4/mmm*- $\text{AcH}_{12}$  была исследована в диапазоне давлений от 150 до 300 ГПа. Возможное существование данного соединения определяется двумя реакциями:  $3\text{AcH}_{12} \rightarrow 2\text{AcH}_{10} + \text{AcH}_{16}$  и  $2\text{AcH}_{12} \rightarrow \text{AcH}_8 + \text{AcH}_{16}$ . Проведённые расчёты свободной энергии Гиббса показали минимальное влияние температуры (в

диапазоне от 0 до 2000 К) на термодинамическую стабильность данного соединения, т.е.  $\text{AcH}_{12}$  остаётся метастабильным с свободной энергией Гиббса образования выше линии декомпозиции на 50-60 мэВ/атом. Гидрид актиния  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{16}$  обладает наибольшим количеством водорода, приходящегося на один атом металла и является стабильным при давлении от 110 ГПа (Рис. 12а). Схожесть структуры  $\text{LaH}_{10}$  и  $\text{AcH}_{10}$  позволяет предполагать, что лантан может также образовывать гидриды со структурой, схожей с  $\text{AcH}_{12}$  и  $\text{AcH}_{16}$ , и эти соединения ( $\text{LaH}_{12}$ ,  $\text{LaH}_{16}$ ) могли быть пропущены в предыдущих теоретических исследованиях гидридов лантана [31].

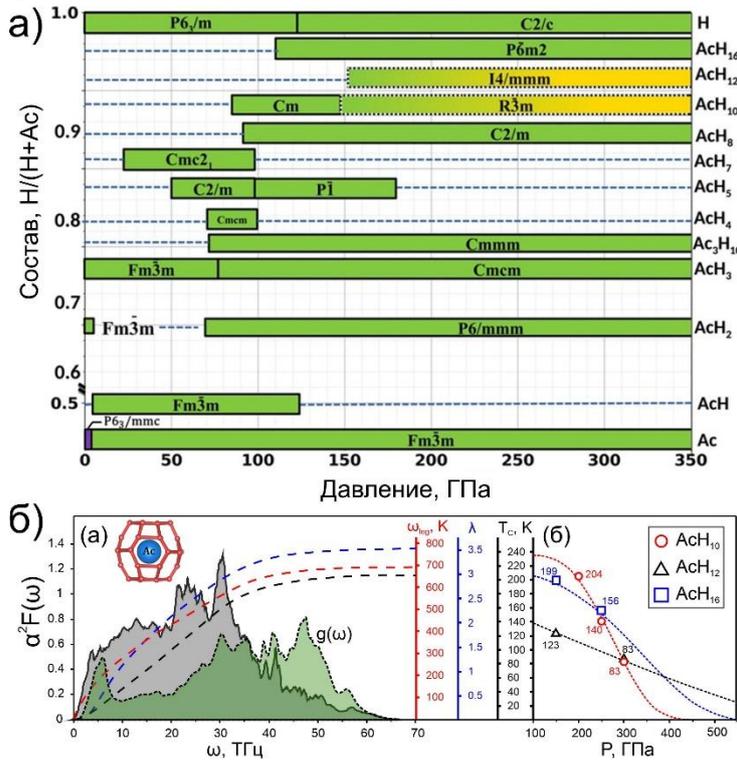


Рис. 12. а) Фазовая диаграмма в координатах состав-давление для предсказанных гидридов актиния. Пунктирная линия с градиентом показывает область давлений, где  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{10}$  и  $I4/mmm\text{-AcH}_{12}$  являются метастабильными при 0 К. б) Спектральная функция Элиашберга  $\alpha^2F(\omega)$ , интегральные значения  $\omega_{\log}$ , постоянной ЭФВ  $\lambda$ ,  $T_c$  и плотность фононных состояний  $g(\omega)$  для  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{10}$  при 200 ГПа (левая панель) и функция  $T_c(P)$  для  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{10}$ ,  $I4/mmm\text{-AcH}_{12}$  и  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{16}$  (правая панель)

Сверхпроводящие свойства высших гидридов актиния детально описаны в разделе 6.2.2 диссертации. Среди всех предсказанных гидридов актиния только два являются полупроводниками ( $C2/m\text{-AcH}_5$  и  $Cmc2_1\text{-AcH}_7$ ) с запрещенной зоной, 0,56 и 1,58 эВ соответственно. Расчёт характеристик сверхпроводящего состояния у предсказанных высших гидридов актиния проводился с использованием формулы Аллена-Дайнса (Allen-Dynes), модифицированной формулы МакМиллана (McMillan) и численного решения уравнений Элиашберга, которые приведены в Табл. 6.

Основываясь на полученных данных можно утверждать, что наибольшим значением критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние обладает  $R\bar{3}m\text{-AcH}_{10}$ , которое находится в диапазоне от 226 до 261 К при 200 ГПа (результат численного решения уравнений Элиашберга) в зависимости от величины  $\mu^*$ . Сравнение спектральных функций  $\alpha^2F(\omega)$  с плотностью фононных  $g(\omega)$  состояний (зелёный цвет на Рис. 12б) показывает, что низкочастотные моды вносят наибольший вклад в сверхпроводимость этого соединения. Эффект высокочастотных колебаний молекул  $\text{H}_2$  достаточно слабый, чтобы влиять на сверхпроводящие характеристики. Таким образом, можно сделать вывод, что в каждой системе гидридов металлов под давлением существует такое соотношение металла к водороду (в данном случае  $\text{Ac}:\text{H}=1:10$ ), которое является уникальным для каждой системы и при котором достигается максимально возможные параметры ЭФВ.

Табл. 6. Рассчитанные сверхпроводящие характеристики предсказанных гидридов актиния. Значения  $T_C$  даны для  $\mu^* = 0,1$ , значения в скобках для  $\mu^* = 0,15$ .

Соединение	P, ГПа	$\lambda$	$N_f$ , состояний/ (эВ·атом)	$\omega_{log}$ , К	$T_C$ (McM), К	$T_C$ (A-D), К	$T_C$ (E), К
<i>Cmcm</i> -AcH <sub>3</sub>	150	0,05	0,094	486	0	0	0
<i>Cmmm</i> - Ac <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	150	0,39	0,071	803,6	3 (0,55)	3 (0,55)	3 (0,55)
<i>Cmcm</i> -AcH <sub>4</sub>	100	0,89	0,071	982,5	56,5 (41,2)	60 (43,2)	67 (50)
<i>P1</i> -AcH <sub>5</sub>	150	0,92	0,071	1162	70,5 (49,8)	74,9 (52)	79 (61)
<i>C2/m</i> -AcH <sub>8</sub>	150	1,79	0,052	853	113,5 (99,5)	134 (114,1)	149 (134)
<i>Cm</i> -AcH <sub>10</sub>	100	2,18	0,057	791,3	120,4 (107,9)	152,1 (130,5)	177 (162)
	200	3,46	0,068	710,9	160,9 (125,5)	204,1 (177)	251 (226)
<i>R3m</i> -AcH <sub>10</sub>	250	1,96	0,072	812,8	115,3 (102,2)	140,1 (119,7)	176 (151)
	300	1,01	0,074	1098	77,3 (59,7)	83,2 (63,3)	101 (76)
<i>I4/mmm</i> - AcH <sub>12</sub>	150	1,97	0,044	697	99,4 (87,3)	123,3 (103,7)	173 (148)
	300	1,42	0,041	677	73,4 (62)	83,8 (68,9)	101 (81)
<i>P6m2</i> -AcH <sub>16</sub>	150	2,16	0,022	1054	159,7 (143)	199,2 (171,3)	241 (221)
	250	1,34	0,046	1383	140,5 (118,2)	155,9 (128,5)	181 (163)

Дальнейшее увеличение количества водорода в гидридах актиния (*I4/mmm*-AcH<sub>12</sub>) не приводит к заметному росту  $T_C$ . Только *P6m2*-AcH<sub>16</sub> при давлении ниже 150 ГПа может достигать  $T_C \sim 200$  К (см. Рис. 12б). Как можно видеть из Табл. 6, для ряда гидридов AcH<sub>3-10</sub> критическая температура увеличивается монотонно с увеличением количества водорода. Дальнейшее увеличение водорода приводит к деградации сверхпроводящих свойств AcH<sub>10</sub>-AcH<sub>12</sub>-AcH<sub>16</sub>.

В разделе 6.3 диссертации приводятся результаты компьютерного поиска стабильных соединений в системе гидридов лантана с исследованием их сверхпроводящих свойств. Данное исследование было мотивировано наблюдением в работах [6,7] множественных сверхпроводящих переходов в образцах декагидрида лантана. Это может быть связано с присутствием гидридов лантана других составов, имеющих кристаллические структуры, отличные от LaH<sub>10</sub> в получаемых образцах.

Результаты эволюционного поиска стабильных кристаллических структур приведены на Рис. 13а-г. При давлении 50 ГПа стабильными были предсказаны следующие соединения: *Fm3m*-LaH, *Pnma*-LaH<sub>3</sub>, *Cm21*-LaH<sub>7</sub> и *Cc*-LaH<sub>9</sub> (см. Рис. 13а). При 100 ГПа соединения LaH<sub>7</sub> и LaH<sub>9</sub> становятся метастабильными, в то время как 4 новых гидрида стабилизируются при данном давлении: *Cm*-LaH<sub>2</sub>, *Cmcm*-LaH<sub>3</sub>,

$P\bar{1}$ -LaH<sub>5</sub> и  $P4/nmm$ -LaH<sub>11</sub> (см. Рис. 13б). При 150 ГПа были предсказаны  $P6/mmm$ -LaH<sub>2</sub>,  $Cmcm$ -LaH<sub>3</sub>,  $I4/mmm$ -LaH<sub>4</sub>,  $P\bar{1}$ -LaH<sub>5</sub>,  $Fm\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub> и  $P6/mmm$ -LaH<sub>16</sub> (Рис. 13в). При 200 ГПа только 5 гидридов лантана остаются термодинамически стабильными:  $P6/mmm$ -LaH<sub>2</sub>,  $Cmcm$ -La<sub>3</sub>H<sub>10</sub>,  $I4/mmm$ -LaH<sub>4</sub>,  $Fm\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub> и  $P6/mmm$ -LaH<sub>16</sub> (Рис. 13г). Полученные результаты согласуются с результатами более ранней работы [31], за исключением предсказания новых гидридов LaH, La<sub>3</sub>H<sub>10</sub> и LaH<sub>16</sub>.

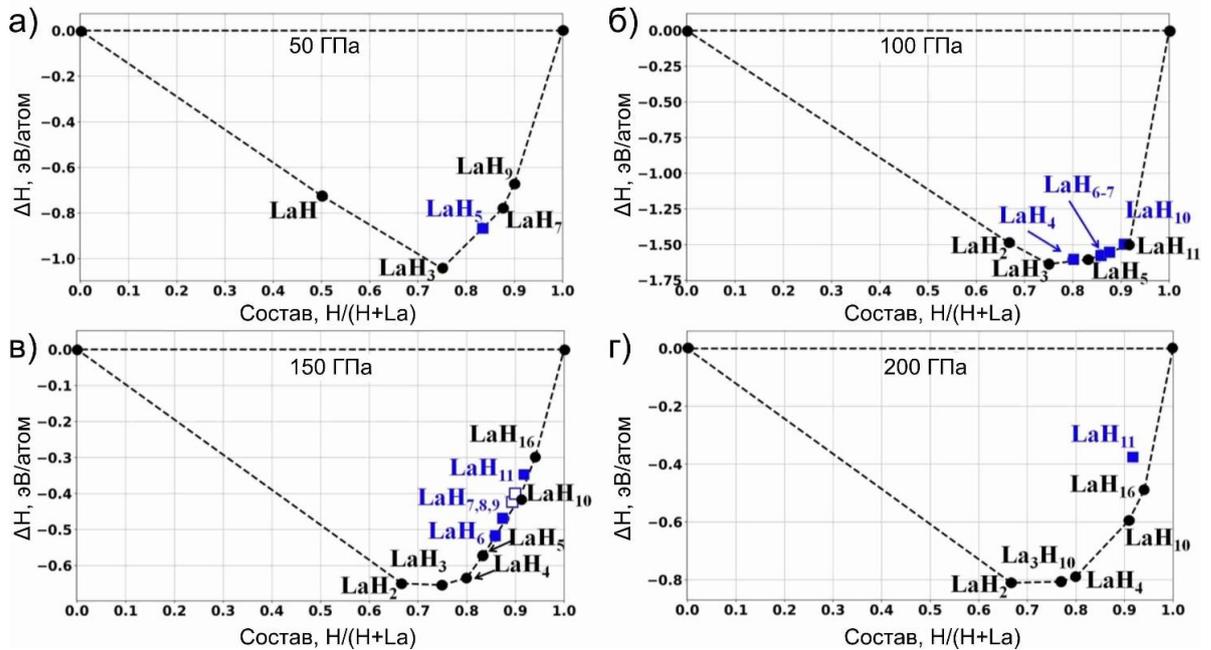


Рис. 13. Фазовая диаграмма в координатах состав-энтальпия образования для системы La-H при давлениях а) 50, б) 100, в) 150 и г) 200 ГПа. Метастабильные соединения обозначены синим цветом, стабильные – чёрным цветом.

Одним из наиболее перспективных и интересных ВТСП гидридов лантана является LaH<sub>10</sub>, однако различия экспериментально измеренной критической температуры в ряде экспериментов [6,7] говорят о необходимости проведения более полного исследования сверхпроводящих характеристик декагидрида лантана.

В разделе 6.3.2 диссертации было проведено изучение сверхпроводящих характеристик различных полиморфных модификаций декагидрида лантана. Отличие кристаллических структур заключается в небольших искажениях подрешётки водорода, которые приводят к понижению симметрии. Общий структурный мотив подрешётки водорода представляет из себя каркас H<sub>32</sub>, окружающий каждый атом лантана в структуре. Обнаружено, что при высоких давлениях и температурах стабильной будет оставаться только  $Fm\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub>.

Для расчёта  $T_C$ , было проведено численное решение уравнения Элиашберга с  $\mu^* = 0,2$  для обеих полиморфных модификаций  $Fm\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub> и  $R\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub>. Данные компьютерного моделирования показали, что  $Fm\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub> имеет очень высокую постоянную ЭФВ  $\lambda = 3,75$ , что приводит к  $T_C = 271$  К при 200 ГПа (Табл. 7). При экспериментальном давлении 170 ГПа, рассчитанная  $T_C$  для кубической фазы оказалась равной 259 К (см. Табл. 7), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами, где  $T_C = 252$  К [6,7]. Рассчитанная критическая температура для фазы  $R\bar{3}m$ -LaH<sub>10</sub> равна 203 К при 150 ГПа (см. Табл. 7), что значительно ниже соответствующего значения для кубической фазы. Таким образом,

экспериментальные результаты, полученные Дроздовым и др. [6], могут быть объяснены синтезом не кубической, а тригональной фазы  $R\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$ .

Табл. 7. Параметры сверхпроводящего состояния  $Fm\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$  при 170-250 ГПа и  $R\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$  при 150, 165 ГПа, рассчитанные посредством решения уравнения Элиашберга с  $\mu^* = 0,2$ .  $\gamma$  – постоянная Зоммерфельда

Параметры	$Fm\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$				$R\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$	
	170 ГПа	200 ГПа	210 ГПа	250 ГПа	150 ГПа	165 ГПа
$N_f$ , состояний/с.е./эВ	0,82	0,77	0,75	0,73	0,89	0,81
$\lambda$	3,94	3,75	3,42	2,29	2,77	2,63
$\omega_{\log}$ , К	801	906	851	1253	833	840
$T_C$ , К	259	271*	249	246	203	197
$\Delta(0)$ , мэВ	62,0	63,7	59,6	48,0	48,5	43,7
$\mu_0 H_C(0)$ , Т**	89,0	95,0	81,0	66,7	72,7	71,0
$\Delta C/T_C$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	31,5	44,7	34,5	33,4	42,8	25,7
$\gamma$ , Дж/моль·К <sup>2</sup>	0,019	0,016	0,015	0,011	0,018	0,018
$R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$	5,54	5,46	5,55	5,00	5,55	5,54

Наиболее важным результатом данной части диссертационного исследования является предсказание нового высшего гидрида лантана с гексагональной структурой –  $P6/mmm\text{-LaH}_{16}$ , который является термодинамически стабильным при давлениях выше 150 ГПа (раздел 6.3.3 диссертации).

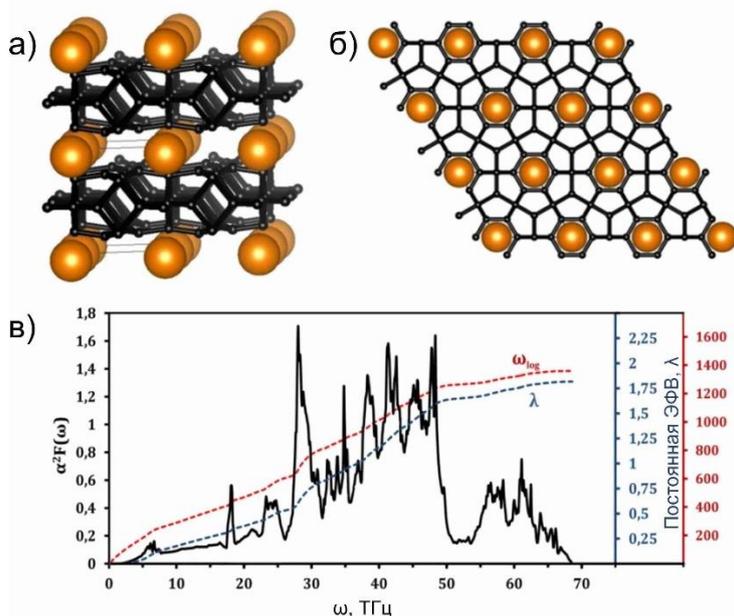


Рис. 14. а) Кристаллическая структура  $P6/mmm\text{-LaH}_{16}$  при 150 ГПа. б) Спектральная функция Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  (черный цвет) и интегральные  $\omega_{\log}$  (красный цвет), постоянная ЭФВ  $\lambda$  (синий цвет)  $P6/mmm\text{-LaH}_{16}$  при 200 ГПа.

Атомы лантана образуют ГПУ подрешётку, в которой каждый атом лантана координирован двенадцатью атомами водорода (см. Рис. 14а). Видно, что  $\text{LaH}_{16}$  имеет слоистую структуру, где между слоями водорода находятся слои металлического лантана.

Табл. 8. Предсказанные сверхпроводящие характеристики стабильных и метастабильных гидридов лантана. Значение  $\mu^*$  было выбрано равным 0,1 (0,15).

Соединение	P, ГПа	$\lambda$	$N_f$ , состояний/с. е./эВ	$\omega_{\log}$ , К	$T_C$ (A-D), К	$\mu_0 H_C(0)$ , Т
<i>I4/mmm</i> - LaH <sub>4</sub> **	150	2,6	0,62	936	206 (179)	59 (52)
	180	1,6	0,56	1351	186 (157)	42(35)
<i>P1</i> -LaH <sub>5</sub> **	150	1,21	0,41*	1307	130 (104)	22 (17)
	180	1,15		1389	129 (102)	
<i>R3m</i> -LaH <sub>6</sub>	150	2,89	0,67*	765	189 (163)	58 (51)
	180	2,60		956	211 (183)	63 (55)
<i>C2/m</i> -LaH <sub>7</sub>	150	2,94	0,53	894	223 (193)	61 (54)
	180	1,92	0,56	1102	185 (158)	45 (38)
<i>C2/m</i> -LaH <sub>8</sub> ***	150	1,56	0,46*	944	128 (107)	26 (21)
	180	1,53		950	127 (106)	
<i>P63/mmc</i> -LaH <sub>9</sub>	150	2,75	0,85*	702	166 (144)	57 (50)
	180	2,98		708	180 (156)	62 (55)
<i>F43m</i> -LaH <sub>9</sub>	150	2,92	0,57	802	199 (172)	56 (49)
<i>P4/nmm</i> -LaH <sub>11</sub>	150	1,54	0,29	986	133 (111)	21 (17)

Рассчитанная спектральная функция Элиашберга для *P6/mmm*-LaH<sub>16</sub> при 200 ГПа показана на Рис. 146. Постоянная ЭФВ для LaH<sub>16</sub> практически в 2 раза меньше значения для LaH<sub>10</sub> и равна 1,82 при 200 ГПа. Расчёты с помощью SCDFТ показывают, что  $T_C = 156$  К при 200 ГПа. Важно отметить, что полученное значение критической температуры из метода SCDFТ позволяет рассчитать значение кулоновского потенциала. Было получено, что для LaH<sub>16</sub> кулоновский потенциал оказался значительно больше общепринятого интервала 0,1-0,15 и равен 0,41. Такое аномально высокое значение вызвано очень сложным поведением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми в интервале  $E_F \pm 1$  эВ. В отличие от плотности электронных состояний для LaH<sub>10</sub>, которая является практически постоянной в выбранном диапазоне энергий, плотность состояний для LaH<sub>16</sub> имеет сильную нелинейную зависимость от энергии. С целью возможного описания множественных сверхпроводящих переходов, наблюдаемых в экспериментальных исследованиях [6,7] нами были рассчитаны сверхпроводящие характеристики предсказанных стабильных и метастабильных гидридов лантана при давлениях 150 и 180 ГПа, в соответствие с экспериментальными данными [6]. Результаты расчётов приведены в Табл. 8. Видно, что *I4/mmm*-LaH<sub>4</sub> потенциально может объяснять сверхпроводящий переход при  $T_C = 215$  К, наблюдаемый в эксперименте [6]. В то время как присутствие *P1*-LaH<sub>5</sub> в экспериментальном образце может объяснить сверхпроводящий переход при  $T_C \sim 112$  К [6].

В **седьмой главе** диссертации была использована и развита идея о лабильности электронных орбиталей гидридообразующих атомов под давлением для предсказания новых ранее неизученных гидридов металлов. Проведённые дополнительные расчёты по предсказанию стабильных соединений среди гидридов металлов и имеющиеся сторонние теоретические и экспериментальные данные о сверхпроводящих характеристиках различных гидридов позволили сформулировать правила распределения сверхпроводящих характеристик гидридов по Периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева. Были

рассмотрены максимальные значения критических температур, достигаемых среди всех соединений, присутствующих в каждой системе М-Н, при давлениях до 500 ГПа. Эти величины были выбраны в качестве целевых показателей, т.е. критическая температура выражается функцией  $F = \max T_C(P, M_n H_m)$ . Для тех систем, для которых не были найдены достоверные данные о стабильных гидридах были проведены дополнительные исследования по предсказанию кристаллической структуры и исследованию сверхпроводящих характеристик с использованием эволюционного алгоритма USPEX или разработанной нейронной сетью. Данные опубликованы в работе [40].

В разделе 7.1 приводятся результаты исследований сверхпроводящих характеристик гидридов элементов из 4го периода ПСХЭ. Ожидалось, что увеличение количества *d*-электронов в ряду Sc-Ti-V-Cr приведёт к плавному падению  $T_C$ :  $\max T_C(\text{Sc-H}) > \max T_C(\text{Ti-H}) > \max T_C(\text{V-H}) > \max T_C(\text{Cr-H})$ . Отсутствие каких-либо данных о стабильных высших гидридах титана под давлением привело к необходимости детального исследования этой системы, в который был предсказан гидрид  $\text{TiH}_{14}$ , стабильный при давлении 200 ГПа. Дополнительные исследования также были проведены и в системе К-Н, которые позволили предсказать  $\text{KN}_{10}$  с  $\max T_C = 148$  К при давлении 150 ГПа.

В разделе 7.2 описываются результаты исследования пятого периода ПСХЭ. Ввиду отсутствия каких-либо данных о сверхпроводящих гидридах в системах Sr-Н и Zr-Н были проведены дополнительные исследования по предсказанию стабильных соединений. Таким образом, были предсказаны новые соединения  $\text{SrH}_6$  и  $\text{ZrH}_{16}$ , стабильные при давлениях 200 и 100 ГПа, соответственно, и имеющие критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние 189 и 89 К. Полученные данные подтверждают предложенную идею о достижении максимальной  $T_C$  для соединений с электронно лабильными элементами из *s|d* блоков ПСХЭ.

Раздел 7.3 посвящён исследованию новых соединений в шестом периоде ПСХЭ, а именно в ряду гидридов, образованных элементами Cs, Ba, La, Hf, Ta. Имеющиеся данные по стабильным соединениям в системах Hf-Н и Ba-Н были дополнены проведёнными эволюционными предсказаниями. Так, были предсказаны два новых соединения  $\text{BaH}_{12}$  и  $\text{HfH}_{14}$ , стабильные при давлениях 135 и 300 ГПа соответственно. Полученные новые данные о сверхпроводящих характеристиках высших гидридов бария и гафния подтверждают прилагаемую идею о лабильности электронных орбиталей.

Раздел 7.4 посвящён исследованию гидридов лантаноидов и актиноидов под давлением. Чтобы получить более точную информацию о сверхпроводящих характеристиках гидридов лантаноидов и актиноидов в диссертации был проведён эволюционный поиск термодинамически стабильных соединений в системах М-Н ( $M = \text{La, Pr, Nd, Ce, и др.}$ ). Основываясь на полученных результатах можно сказать, что гидриды лантаноидов в основном имеют более низкую постоянную ЭФВ и являются слабыми сверхпроводниками по сравнению с другими гидридами металлов. Рассчитанные значения критических температур для исследованных соединений монотонно уменьшаются с увеличением заполнения *f*-орбиталей атомов металлов (Рис. 15).

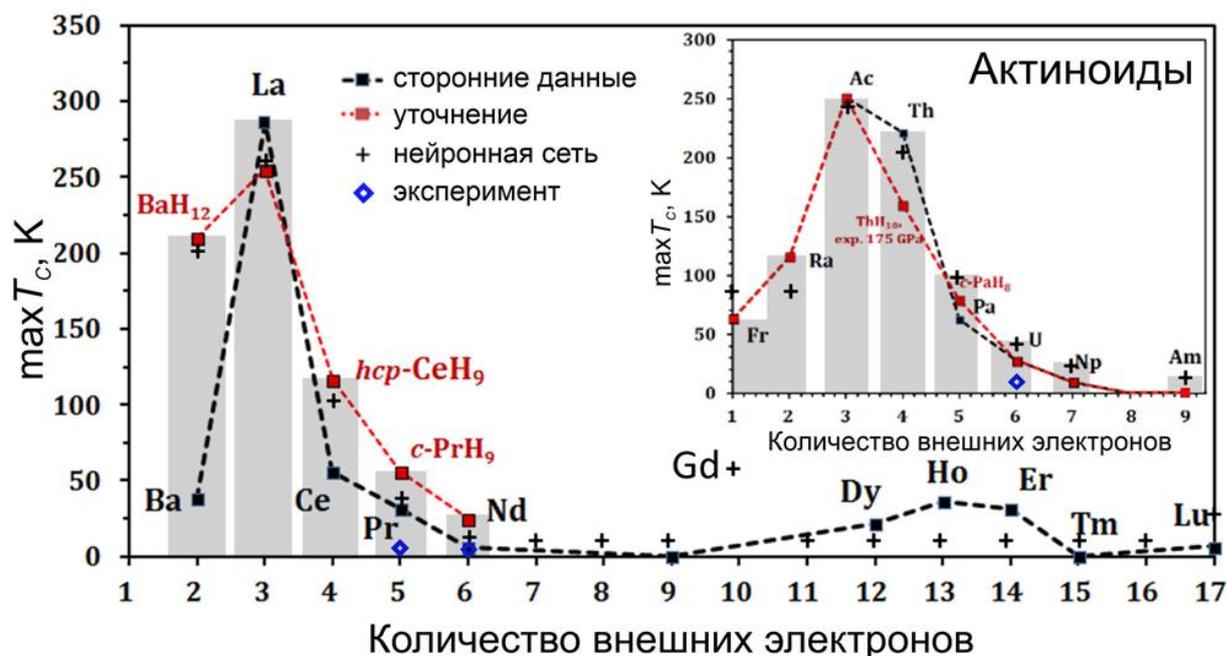


Рис. 15. Максимальная критическая температура ( $\max T_c$ ) в гидридах лантаноидов и актиноидов как функция количества внешних электронов атомов металлов. Хорошо прослеживается «вторичная волна» сверхпроводимости у тяжёлых лантаноидов. Недавние экспериментальные данные о  $T_c$  для  $\text{ThH}_{10}$ ,  $\text{PrH}_9$ ,  $\text{NdH}_9$  и  $\text{UH}_7$  взяты из работ [35,41–43].

Увеличение количества  $f$ -электронов в лантаноидах оказывает негативное влияние на сверхпроводимость. Нами были исследованы гидриды Pa-H, Np-H, Am-H и Cm-H в дополнение к уже исследованным системам Ac-H [32], Th-H [34,35] и U-H [44] для подтверждения общей зависимости уменьшения  $\max T_c$  с увеличением количества  $f$ -электронов, показанной на Рис. 15. Элементы Pr ( $4f^6 6s^2$ ) и Pa ( $5f^2 6d^1 7s^2$ ) имеют одинаковое количество  $d$ - и  $f$ -электронов, но  $T_c(\text{Pa-H}) > T_c(\text{Pr-H})$  [45]. Это происходит вследствие того, что более локализованные  $f$ -электроны подавляют сверхпроводимость в большей степени по сравнению с  $d$ -электронами (см. работу [40]).

Наибольшее значение  $T_c$  обычно соответствует переносу заряда с металла на водородную подрешётку, равному  $\sim 0,3e$  на один атом водорода [46]. Например, для  $\text{CaH}_6$  и  $\text{MgH}_6$  величина переноса заряда равна  $0,33e$ , для  $\text{YH}_{10}$  и  $\text{LaH}_{10}$  –  $0,30e$ , а для  $\text{ThH}_{10}$  –  $0,40e$ . Эти дополнительные электроны ослабляют связь H-H и их количество достаточно для разрыва молекулы. Следует отметить, что любой электрон, добавленный в молекулу  $\text{H}_2$  занимает антисвязывающую молекулярную орбиталь. Кроме того, молекулярные  $\text{H}_2$ -группы в полигидридах невыгодны для ВТСП.

На основе полученных данных и закономерностей можно сделать вывод, что наилучшие сверхпроводниковые соединения гидридов металлов можно ожидать найти в области  $s$ - $p$ ,  $s$ - $d$ ,  $p$ - $d$ ,  $d$ - $f$  блоков Периодической системы химических элементов им. Д.И. Менделеева (Рис. 16).

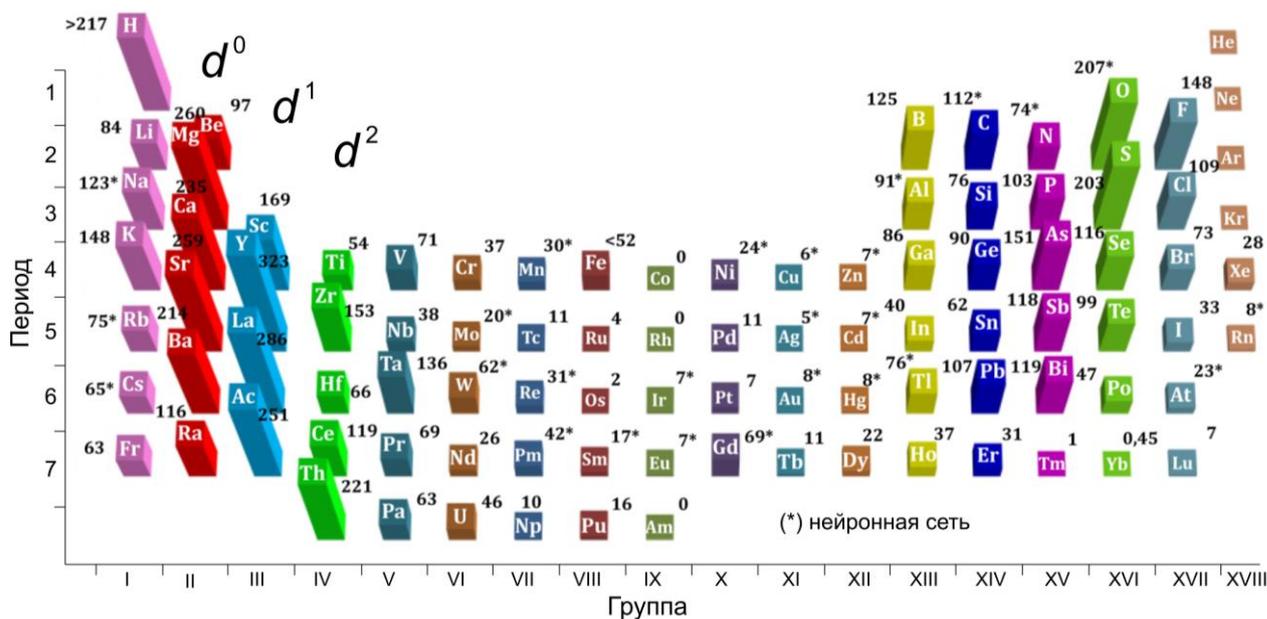


Рис. 16. Периодическая система химических элементов им. Д.И. Менделеева, показывающая распределение сверхпроводящих характеристик бинарных гидридов. Для каждой бинарной системы взят материал с наибольшей  $T_C$  при давлении его термодинамической стабильности. Данные, отмеченные \* были получены разработанной нейронной сетью.

Проведённое исследование является важной частью работы по установлению взаимосвязи между химическим составом и сверхпроводящими характеристиками бинарных гидридов металлов, которое имеет явную корреляцию с электронной структурой гидридообразующего металла. Было показано, что большинство сверхпроводящих гидридов с высокой  $T_C$  сосредоточено в области  $d^1f^0$ -элементов ПСХЭ среди металлов с минимальным количеством  $d$ -,  $f$ -электронов. С увеличением числа  $d$ -,  $f$ -электронов сверхпроводящие свойства гидридов металлов становятся менее выраженными, возможно, из-за увеличения электронного допирования подрешётки водорода, что приводит к ослаблению связи Н-Н. Большие группы высокотемпературных гидридных сверхпроводников связаны с конкретными металлами, лежащими на стыках  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -групп элементов ( $p-d$ ,  $s-p$ ).

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы, вытекающие из проведенных исследований и анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен эволюционный поиск и комплексное теоретическое исследование фазовой диаграммы боридов вольфрама. Предсказан новый высший борид вольфрама  $WB_5$  с оптимальным сочетанием высокой твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости. Оценены условия экспериментального синтеза данного соединения;
2. Проведён целенаправленный лабораторный синтез предсказанного пентаборида вольфрама и получены компакты на основе высших боридов вольфрама. Измерены механические характеристики полученных компактов, которые превосходят твёрдый сплав ВК6. Проведено изучение кристаллической структуры синтезированных образцов и детальный её анализ, который показал, что синтезированный материал является нестехиометрическим соединением с составом  $WB_{5-x}$  и структурным мотивом  $WB_5$ . Определены

- области возможного применения компактов из  $WB_{5-x}$ , связанные с пародоразрушающим инструментом;
3. Выполнен эволюционный поиск новых кристаллических соединений на основе боридов, карбидов и нитридов хрома, обладающих высокой твёрдостью с использованием метода глобальной оптимизации USPEX. Для наиболее перспективных соединений исследованы стабильность и механические свойства;
  4. Исследована фазовая диаграмма боридов молибдена с использованием метода глобальной оптимизации USPEX. Предсказан и всесторонне исследован новый высший борид молибдена  $MoB_5$  с оптимальным сочетанием твёрдости и трещиностойкости;
  5. Разработана решёточная модель, описывающая структурные особенности высших боридов молибдена  $MoB_x$  ( $3 \leq x \leq 9$ ), которая позволяет исследовать стабильность структур с промежуточными составами. Показано, что термодинамически стабильными структурами высших боридов молибдена являются соединения с  $4 \lesssim x \leq 5$  в зависимости от температуры;
  6. Предсказаны и исследованы стабильные и метастабильные соединения боридов гафния. Исследования их механических и структурных особенностей показали, что за их высокую твёрдость отвечает не столько большая концентрация бора в соединении, как считалось ранее, сколько структура подрешётки бора в нём;
  7. Построена карта распределения твёрдых и сверхтвёрдых материалов, позволяющая определить материал с необходимым набором таких механических характеристик как твёрдость по Виккерсу и трещиностойкость;
  8. С помощью компьютерного моделирования детально исследованы электронные и сверхпроводящие свойства гидридов урана под давлением от 0 до 500 ГПа. Полученные данные говорят об их потенциальной сверхпроводимости при температурах ниже 60 К;
  9. В сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги (Carnegie Institution) в Вашингтоне были экспериментально синтезированы потенциальные ВТСП гидриды урана под давлением и исследованы их области стабильности;
  10. Исследована высокобарная фазовая диаграмма гидридов тория в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа, определено давление стабилизации предсказанных соединений, необходимое для последующих экспериментальных исследований. Предсказан новый высший гидрид тория  $ThH_{10}$ , обладающий уникальным сочетанием высокой  $T_C$  и самым низким давлением стабилизации среди супергидридов металлов;
  11. Проведён целенаправленный экспериментальный синтез предсказанных гидридов тория под давлением. Успешно синтезированы  $ThH_{10}$ ,  $ThH_9$ ,  $ThH_6$  и  $ThH_4$ , предсказанные теоретически. Измерены уравнения состояния для синтезированных соединений и проведены измерения зависимости удельного сопротивления от температуры. Все полученные экспериментальные данные говорят о том, что  $ThH_{10}$  является ВТСП с рекордно низким давлением стабилизации по сравнению с другими полигидридами металлов, что согласуется с проведёнными расчётами;
  12. Рассчитана фазовая диаграмма гидридов лантана под давлением для объяснения противоречий в сторонних экспериментальных данных по синтезу

декагидрида лантана и исследованию его сверхпроводящих свойств. Рассчитаны сверхпроводящие характеристики предсказанных новых соединений различными методами компьютерного моделирования, которые объясняют множественные сверхпроводящие переходы;

13. Проведён эволюционный поиск гидридов актиния под давлением, которые являются потенциальными ВТСП. Исследованы фазовая диаграмма, области температурной стабильности, сверхпроводящие свойства предсказанных соединений;
14. Анализ сторонних данных и данных, полученных в диссертационном исследовании по сверхпроводящим свойствам гидридов металлов, позволил получить общие правила распределения сверхпроводящих гидридов по ПСХЭ, которые показывают наиболее перспективные области ПСХЭ для дальнейшего синтеза новых соединений на их основе.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

1. Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., Samtsevich, A. I., Allahyari, Z., Computational Search for Novel Hard Chromium-Based Materials // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. P. 755–764.
2. Kvashnin, A. G., Zakaryan, H. A., Zhao, C., Duan, Y., Kvashnina, Y. A., Xie, C., Dong, H., Oganov, A. R., New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 3470–3477.
3. Kvashnin, A. G., Kruglov, I. A., Semenok, D. V., Oganov, A. R., Iron Superhydrides FeH<sub>5</sub> and FeH<sub>6</sub>: Stability, Electronic Properties, and Superconductivity // *J. Phys. Chem. C* 2018. V. 122. P. 4731–4736.
4. Kruglov, I. A., Kvashnin, A. G., Goncharov, A. F., Oganov, A. R., Lobanov, S. S., Holtgrewe, N., Jiang, Sh., Prakapenka, V. B., Greenberg, E., Yanilkin, A. V., Uranium Polyhydrides at Moderate Pressures: Prediction, Synthesis, and Expected Superconductivity // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. P. eaat9776.
5. Kvashnin, A. G., Semenok, D. V., Kruglov, I. A., Wrona, I. A., Oganov, A. R., High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // 2018. V. 10. P. 43809–43816.
6. Semenok, D. V., Kvashnin, A. G., Kruglov, I. A., Oganov, A. R., Actinium Hydrides AcH<sub>10</sub>, AcH<sub>12</sub>, and AcH<sub>16</sub> as High-Temperature Conventional Superconductors // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 1920–1926.
7. Xie, C., Zhang, Q., Zakaryan, H. A., Wan, H., Liu, N., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., Stable and Hard Hafnium Borides: A First-Principles Study // *Journal of Applied Physics* 2019. V. 125. P. 205109.
8. Kvashnin, A. G., Allahyari, Z., Oganov, A. R., Computational Discovery of Hard and Superhard Materials // *Journal of Applied Physics* 2019. V. 126. P. 040901.
9. Semenok, D. V., Kvashnin, A. G., Ivanova, A. G., Svitlyk, V., Fominski, V. Yu., Sadakov, A. V., Sobolevskiy, O. A., Pudalov, V. M., Troyan, I. A., Oganov, A. R., Superconductivity at 161 K in Thorium Hydride ThH<sub>10</sub>: Synthesis and Properties // *Mat. Today* 2020. V. 33. P. 36–44.
10. Rybkovskiy, D. V., Kvashnin, A. G., Kvashnina, Y. A., Oganov, A. R., Structure, Stability and Mechanical Properties of Boron-Rich Mo–B Phases: A Computational Study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 2393–2401.

11. Kruglov, I. A., Semenok, D. V., Song, H., Szczeńśniak, R., Wrona, I. A., Akashi, R., Esfahani, M. M. D., Duan, D., Cui, T., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., Superconductivity of LaH<sub>10</sub> and LaH<sub>16</sub> Polyhydrides // 2020. V. 101. P. 024508.
12. Квашнин, А. Г., Самцевич, А. И., Фазовые переходы в моноборидах вольфрама // Письма в ЖЭТФ 2020. V. 111. P. 380–387.
13. Semenok, D. V., Kruglov, I. A., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., On Distribution of Superconductivity in Metal Hydrides // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2020. V. 24. P. 100808.
14. Kvashnin, A. G., Rybkovskiy, D. V., Filonenko, V. P., Bugakov, V. I., Zibrov, I. P., Brazhkin, V. V., Oganov, A. R., Osiptsov, A. A., Zakirov, A. Ya., WB<sub>5-x</sub>: Synthesis, Properties, and Crystal Structure. New Insights Into the Long-Debated Compound // 2020. V. 7. P. 200775.
15. Kvashnin, A. G., Tantardini, C., Zakaryan, H. A., Kvashnina, Y. A., Oganov, A. R., Computational Search for New W–Mo–B Compounds // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 7028–7035.
16. Zhou, D., Semenok, D. V., Xie, H., Huang, X., Duan, D., Aperis, A., Oppeneer, P. M., Galasso, M., Kartsev, A. I., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., Cui, T., High-Pressure Synthesis of Magnetic Neodymium Polyhydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 2803–2811.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oganov, A. R., Saleh, G., Kvashnin, A. G., Eds. , Royal Society Of Chemistry - 2018.
2. Oganov, A. R., Pickard, C. J., Zhu, Q., Needs, R. J., Structure Prediction Drives Materials Discovery // *Nat. Rev. Mater.* 2019. V. 4. P. 331–348.
3. Duan, D., Liu, Y., Tian, F., Li, D., Huang, X., Zhao, Z., Yu, H., Liu, B., Tian, W., Cui, T., Pressure-Induced Metallization of Dense (H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> with High-T<sub>c</sub> Superconductivity // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 6968.
4. Drozdov, A. P., Erements, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., Shylin, S. I., Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System // *Nature* 2015. V. 525. P. 73–76.
5. Geballe, Z. M., Liu, H., Mishra, A. K., Ahart, M., Somayazulu, M., Meng, Y., Baldini, M., Hemley, R. J., Synthesis and Stability of Lanthanum Superhydrides // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 57. P. 688–692.
6. Drozdov, A. P., Kong, P. P., Minkov, V. S., Besedin, S. P., Kuzovnikov, M. A., Mozaffari, S., Balicas, L., Balakirev, F. F., Graf, D. E., Prakapenka, V. B., Greenberg, E., Knyazev, D. A., Tkacz, M., Erements, M. I., Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride under High Pressures // *Nature* 2019. V. 569. P. 528.
7. Somayazulu, M., Ahart, M., Mishra, A. K., Geballe, Z. M., Baldini, M., Meng, Y., Struzhkin, V. V., Hemley, R. J., Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 122. P. 027001.
8. Cheng, X.-Y., Chen, X.-Q., Li, D.-Z., Li, Y.-Y., Computational Materials Discovery: The Case of the W–B System // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2014. V. 70. P. 85–103.
9. Lech, A. T., Turner, C. L., Mohammadi, R., Tolbert, S. H., Kaner, R. B., Structure of Superhard Tungsten Tetraboride: A Missing Link between MB<sub>2</sub> and MB<sub>12</sub> Higher Borides // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. V. 112. P. 3223–3228.
10. Mohammadi, R., Lech, A. T., Xie, M., Weaver, B. E., Yeung, M. T., Tolbert, S. H., Kaner, R. B., Tungsten Tetraboride, an Inexpensive Superhard Material // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2011. V. 108. P. 10958–10962.
11. Kvashnin, A. G., Rybkovskiy, D. V., Filonenko, V. P., Bugakov, V. I., Zibrov, I. P., Brazhkin, V. V., Oganov, A. R., Osiptsov, A. A., Zakirov, A. Ya., WB<sub>5-x</sub>: Synthesis,

- Properties, and Crystal Structure. New Insights Into the Long-Debated Compound // *Adv Sci* 2020. V. 7. P. 200775.
12. Kvashnin, A. G., Zakaryan, H. A., Zhao, C., Duan, Y., Kvashnina, Y. A., Xie, C., Dong, H., Oganov, A. R., New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 3470–3477.
  13. Mazhnik, E., Oganov, A. R., A Model of Hardness and Fracture Toughness of Solids // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 125109.
  14. Chen, X.-Q., Niu, H., Li, D., Li, Y., Modeling Hardness of Polycrystalline Materials and Bulk Metallic Glasses // *Intermetallics* 2011. V. 19. P. 1275–1281.
  15. Niu, H., Niu, S., Oganov, A. R., Simple and Accurate Model of Fracture Toughness of Solids // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 065105.
  16. Li, Y., Gao, Y., Xiao, B., Min, T., Yang, Y., Ma, S., Yi, D., The Electronic, Mechanical Properties and Theoretical Hardness of Chromium Carbides by First-Principles Calculations // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 5242–5249.
  17. Lyakhov, A. O., Oganov, A. R., Evolutionary Search for Novel Superhard Materials: Methodology and Applications to Forms of Carbon and TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B* 2011. V. 84. P. 092103.
  18. Okada, S., Shishido, T., Yubuta, K., Mori, T., Synthesis and Some Properties of a New Chromium Boride Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub> // *Pac. Sci. Rev.* 2012. V. 14. P. 97–102.
  19. Wang, S., Yu, X., Zhang, J., Zhang, Y., Wang, L., Leinenweber, K., Xu, H., Popov, D., Park, C., Yang, W., He, D., Zhao, Y., Crystal Structures, Elastic Properties, and Hardness of High-Pressure Synthesized CrB<sub>2</sub> and CrB<sub>4</sub> // *J. Superhard Mater.* 2014. V. 36. P. 279–287.
  20. Kvashnin, A. G., Allahyari, Z., Oganov, A. R., Computational Discovery of Hard and Superhard Materials // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 040901.
  21. Hasegawa, M., Yagi, T., Systematic Study of Formation and Crystal Structure of 3d-Transition Metal Nitrides Synthesized in a Supercritical Nitrogen Fluid under 10 GPa and 1800 K Using Diamond Anvil Cell and YAG Laser Heating // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 403. P. 131–142.
  22. Rivadulla, F., Bañobre-López, M., Quintela, C. X., Piñeiro, A., Pardo, V., Baldomir, D., López-Quintela, M. A., Rivas, J., Ramos, C. A., Salva, H., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Reduction of the Bulk Modulus at High Pressure in CrN // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. P. 947–951.
  23. Aguas, M. D., Nartowski, A. M., Parkin, I. P., MacKenzie, M., Craven, A. J., Chromium Nitrides (CrN, Cr<sub>2</sub>N) from Solid State Metathesis Reactions: Effects of Dilution and Nitriding Reagent // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 1875–1880.
  24. Eriksson, S., X-Ray Investigation of the System Iron - Chromium-Nitrogen // *Jernkont Ann* 1934. V. 118. P. 530–543.
  25. Shah, H. N., Jayaganthan, R., Kaur, D., Chandra, R., Influence of Sputtering Parameters and Nitrogen on the Microstructure of Chromium Nitride Thin Films Deposited on Steel Substrate by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering // *Thin Solid Films* 2010. V. 518. P. 5762–5768.
  26. Cecchini, R., Fabrizi, A., Cabibbo, M., Paternoster, C., Mavrin, B. N., Denisov, V. N., Novikova, N. N., Haïdopoulo, M., Mechanical, Microstructural and Oxidation Properties of Reactively Sputtered Thin CrN Coatings on Steel // *Thin Solid Films* 2011. V. 519. P. 6515–6521.
  27. Lin, J., Sproul, W. D., Moore, J. J., Lee, S., Myers, S., High Rate Deposition of Thick CrN and Cr<sub>2</sub>N Coatings Using Modulated Pulse Power (MPP) Magnetron Sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 3226–3234.
  28. Qi, Z. B., Liu, B., Wu, Z. T., Zhu, F. P., Wang, Z. C., Wu, C. H., A Comparative Study of the Oxidation Behavior of Cr<sub>2</sub>N and CrN Coatings // *Thin Solid Films* 2013. V. 544. P. 515–520.
  29. Kinney, G. F., Graham, K. J., Springer Science & Business Media, New York - 1985.

30. Rogl, P., Potter, P. E., A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System: Hafnium-Boron // *Calphad* 1988. V. 12. P. 207–218.
31. Liu, H., Naumov, I. I., Hoffmann, R., Ashcroft, N. W., Hemley, R. J., Potential High-Tc Superconducting Lanthanum and Yttrium Hydrides at High Pressure // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. 6990–6995.
32. Semenok, D. V., Kvashnin, A. G., Kruglov, I. A., Oganov, A. R., Actinium Hydrides AcH10, AcH12, and AcH16 as High-Temperature Conventional Superconductors // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 1920–1926.
33. Allen, P. B., Dynes, R. C., Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors Reanalyzed // *Phys. Rev. B* 1975. V. 12. P. 905–922.
34. Kvashnin, A. G., Semenok, D. V., Kruglov, I. A., Wrona, I. A., Oganov, A. R., High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018. V. 10. P. 43809–43816.
35. Semenok, D. V., Kvashnin, A. G., Ivanova, A. G., Svitlyk, V., Fominski, V. Yu., Sadakov, A. V., Sobolevskiy, O. A., Pudalov, V. M., Troyan, I. A., Oganov, A. R., Superconductivity at 161 K in Thorium Hydride ThH10: Synthesis and Properties // *Mater. Today* 2020. V. 33. P. 36–44.
36. Werthamer, N. R., Helfand, E., Hohenberg, P. C., Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field,  $H_{c2}$ . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects // *Phys. Rev.* 1966. V. 147. P. 295–302.
37. Baumgartner, T., Eisterer, M., Weber, H. W., Flükiger, R., Scheuerlein, C., Bottura, L., Effects of Neutron Irradiation on Pinning Force Scaling in State-of-the-Art Nb<sub>3</sub>Sn Wires // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 27. P. 015005.
38. Pépin, C. M., Geneste, G., Dewaele, A., Mezouar, M., Loubeyre, P., Synthesis of FeH<sub>5</sub>: A Layered Structure with Atomic Hydrogen Slabs // *Science* 2017. V. 357. P. 382–385.
39. Kruglov, I. A., Semenok, D. V., Song, H., Szczeńniak, R., Wrona, I. A., Akashi, R., Esfahani, M. M. D., Duan, D., Cui, T., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., Superconductivity of LaH<sub>10</sub> and LaH<sub>16</sub> Polyhydrides // *Phys Rev B* 2020. V. 101. P. 024508.
40. Semenok, D. V., Kruglov, I. A., Kvashnin, A. G., Oganov, A. R., On Distribution of Superconductivity in Metal Hydrides // *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2020. V. 7. P. 100808.
41. Li, X., Huang, X., Duan, D., Pickard, C. J., Zhou, D., Xie, H., Zhuang, Q., Huang, Y., Zhou, Q., Liu, B., Cui, T., Polyhydride CeH<sub>9</sub> with an Atomic-like Hydrogen Clathrate Structure // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3461.
42. Salke, N. P., Esfahani, M. M. D., Zhang, Y., Kruglov, I. A., Zhou, J., Wang, Y., Greenberg, E., Prakapenka, V. B., Liu, J., Oganov, A. R., Lin, J.-F., Synthesis of Clathrate Cerium Superhydride CeH<sub>9</sub> at 80-100 GPa with Atomic Hydrogen Sublattice // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 4453.
43. Personal Information from Huang's Group, Jilin University // n.d. .
44. Kruglov, I. A., Kvashnin, A. G., Goncharov, A. F., Oganov, A. R., Lobanov, S. S., Holtgrewe, N., Jiang, Sh., Prakapenka, V. B., Greenberg, E., Yanilkin, A. V., Uranium Polyhydrides at Moderate Pressures: Prediction, Synthesis, and Expected Superconductivity // *Sci Adv* 2018. V. 4. P. eaat9776.
45. Xiao, X., Duan, D., Xie, H., Shao, Z., Li, D., Tian, F., Song, H., Yu, H., Bao, K., Cui, T., Structure and Superconductivity of Protactinium Hydrides under High Pressure // *J. Phys. Condens. Matter* 2019. V. 31. P. 315403.
46. Peng, F., Sun, Y., Pickard, C. J., Needs, R. J., Wu, Q., Ma, Y., Hydrogen Clathrate Structures in Rare Earth Hydrides at High Pressures: Possible Route to Room-Temperature Superconductivity // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 107001–107007.