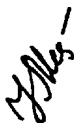


МЕДВЕДЕВА НАДЕЖДА ИВАНОВНА

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, КОГЕЗИОННЫЕ
СВОЙСТВА И ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНЫХ
ВЕЩЕСТВ**

02.00.21-химия твердого тела



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург - 2004

Работа выполнена в лаборатории физических методов исследования
твёрдого тела Института химии твёрдого тела
Уральского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Ивановский Александр Леонидович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Анисимов Владимир Ильич

доктор физико-математических наук, профессор
Гельчинский Борис Рафаилович

доктор физико-математических наук, профессор
Соболев Александр Борисович

Ведущая организация:
Российский научный центр
"Курчатовский институт", г. Москва

Защита состоится 16 января 2004 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 004.004.01 при Институте химии твёрдого
тела Уральского отделения Российской академии наук по адресу:
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН

Автореферат разослан "10" декабря 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



АЛ. Штин

Актуальность проблемы. Разработка новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и оптимальными физическими, термохимическими и механическими свойствами невозможна без глубокого понимания их микроскопических механизмов. Теоретическое исследование электронного строения и характеристик основного состояния как идеальных, так и дефектных фаз, а также разработка методов моделирования физико-химических свойств, крайне важны для установления их природы и составляют актуальную задачу физики и химии твердого тела.

Одна из основных проблем изучения твердофазных веществ связана с развитием теоретических моделей для описания и прогноза прочности конкретных систем в зависимости от их структуры, химического состава и иных факторов. Такие модели должны давать количественные оценки соотношения между пластичностью и хрупкостью материалов, т.е. позволять прогнозировать характер разрушения и доминирующий механизм пластической деформации. Особую важность теоретическое моделирование дислокационной структуры имеет для материалов, у которых отсутствует экспериментальная информация или ее невозможно получить из-за, особенностей структуры ядра дислокации.

Существующие подходы к моделированию структуры дислокаций: и анализу хрупко-пластичного перехода являются либо феноменологическими, либо основаны на классической теории упругости и эмпирических межатомных потенциалах и не позволяют связать наблюдаемые механические свойства с особенностями электронной структуры. Эффективный прогноз и целенаправленный поиск новых материалов с улучшенными термохимическими и механическими свойствами требует перехода от классического материаловедения к современным микроскопическим методам вычислительной физики конденсированного состояния.

Методы квантовой теории твердого тела в зонном или кластерном вариантах представляют собой надежную основу для такого моделирования.

Линейные зонные методы позволяют в настоящее время расширить круг исследуемых объектов, включив соединения со сложной структурой и различными дефектами (вакансии, примеси, дислокации), а также перейти от расчетов электронной структуры к количественному моделированию физико-химических свойств. Существенное расширение сферы применения линейных методов стало возможным благодаря разработке полнопотенциальных версий, где отсутствуют аппроксимации формы потенциала и зарядовых плотностей. Эти методы позволяют корректно определять полную энергию и исследовать ряд важных динамических свойств решетки.

Исследуемые в диссертационной работе тугоплавкие соединения на основе переходных металлов (карбиды, оксиды, нитриды, бориды), а также интерметаллиды благодаря их уникальным физико-химическим свойствам имеют широкий диапазон эксплуатационных характеристик и находят применение в качестве конструкционных материалов и покрытий. Поэтому, большой практический интерес представляют высокотемпературные и прочностные свойства материалов на их основе.

Несмотря на интенсивные экспериментальные исследования, в литературе отсутствовали данные об электронной структуре и особенностях химической связи, ответственных за высокие когезионные характеристики новых перспективных тройных карбидов и нитридов. Отсутствовали также сведения о термохимических свойствах многокомпонентных твердых растворов (ТР), об энергетике образования вакансий, предпочтительности той или иной подрешетки для примесей замещения, возможности образования ТР, концентрационном эффекте примесей. Поскольку хрупкость значительно снижает технологический потенциал тугоплавких металлов и интерметаллидов, изучение прочности и пластичности, а также способов улучшения этих характеристик путем легирования или создания двухфазных систем, имеет важное и актуальное значение.

Цель и задачи исследования. Целью работы является установление микроскопической природы электронных, термохимических и механических свойств твердофазных систем на основе единого первопринципного подхода.

В соответствии с основной целью решались следующие задачи:

- для широкого класса объектов разработать методики расчета свойств основного состояния и параметров химической связи; установить закономерности формирования электронного строения, когезионных свойств и кристаллической структуры двойных и тройных карбидов, оксидов, нитридов, боридов;
- провести систематическое исследование эффекта вакансий, примесей замещения и внедрения в тугоплавких соединениях и сплавах, найти предпочтительные позиции дефектов, их влияние на локальные искажения кристаллической структуры, электронные свойства, химическую связь, стабильность, изучить их концентрационные эффекты и установить основные закономерности изменения физико-химических свойств при легировании;
- разработать новый методологический подход к исследованию механических свойств на основе неэмпирических зонных методов и апробировать его для пластичных и хрупких металлов;
- используя новый подход, дать интерпретацию наблюдаемым механическим свойствам двойных и тройных алюминидов и композитов на их основе, установить микроскопические механизмы улучшения их прочности и пластичности.

Положения, выносимые на защиту:

- основные особенности электронной структуры, химической связи и свойств тугоплавких бинарных и тройных соединений переходных d-металлов (карбиды, нитриды, оксиды, бориды, карбо-(нитро)силициды, алюмо-(нитриды)карбиды и т.д.), эффекты изменения их электронных свойств в присутствии вакансий и примесей замещения, модели образования твердых растворов на их основе;

- неэмпирические модели влияния легирования и эффектов давления на электронные характеристики, связанные со сверхпроводимостью MgB_2 и родственных соединений;
- неэмпирический подход к исследованию механических свойств твердых тел, основанный на расчете энергий и напряжений процессов разрыва и скольжения и последующем первопринципном анализе структуры ядра дислокации и критерия хрупкости;
- микроскопическая природа хрупкости и структура ядра дислокаций в иридии и алюминиды никеля и железа;
- механизм образования эвтектических композитов на основе NiAl ; энергии, структура и роль дислокаций несоответствия;
- механизм повышения прочности и пластичности тугоплавких оцк металлов при легировании рением, теоретическое обоснование возможности образования плотноупакованных частиц в сплавах металлов VIa группы с рением.

Научная новизна работы:

- установлены закономерности формирования электронного строения, когезионных свойств и кристаллической структуры комплексных и нестехиометрических двойных и тройных тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов, боридов), их многокомпонентных твердых растворов. Предсказаны составы с оптимальными свойствами, получены приоритетные сведения об их электронных, термохимических и сверхпроводящих свойствах. В частности, впервые установлены пределы легирования для нового сверхпроводника MgB_2 и механизм понижения T_c с ростом давления;
- предложен неэмпирический зонный подход для моделирования процесса разрушения твердых тел, структуры и подвижности дислокаций;
- впервые доказано, что золото и иридий имеют близкую структуру ядра дислокаций, установлены причины хрупкости иридия и алюминиды никеля.

Новыми являются результаты комплексного исследования тройных сплавов и композитов на основе NiAl по установлению особенностей формирования их электронной и кристаллической структуры и моделированию их механических свойств;

- впервые зонными методами исследованы различные механизмы рениевого эффекта, теоретически предсказана возможность появления шготноупакованных кластеров и доказана их роль в повышении растворимости примеси легких атомов.

Практическое значение работы:

- установленные в работе закономерности изменений электронного строения и химической связи тугоплавких соединений, сплавов, твердых растворов, композитов в зависимости от их химического состава и структуры составляют основу для понимания микроскопической природы свойств и предсказывают пути их целенаправленного регулирования и оптимизации;
- развиваемый подход к расчету прочности, структуры и подвижности дислокаций является универсальным и может быть использован для объяснения и прогнозирования механических свойств широкого класса конденсированных фаз. В отличие от феноменологических и модельных подходов, он базируется на современных зонных методах и обеспечивает понимание физических механизмов, ответственных за механические свойства, что значительно расширяет фундаментальные принципы создания материалов;
- применение этого подхода к металлам, бинарным и тройным сплавам и эвтектическим композитам позволило объяснить особенности их разрушения и существенно развить представления о микроскопической природе их механических свойств.

Согласно базе данных научного цитирования Института научной информации ISI, основные идеи и результаты, отраженные в статьях,

составивших основу диссертационной работы, использованы более чем в 400 научных публикациях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всесоюзном совещании "Методы расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов" (Киев, 1987), Всесоюзной конференции "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" (Свердловск, 1989), Международной конференции "Электронная структура в 1990-х", (ФРГ, 1990), Международной конференции "Химия твердого тела", (Одесса, 1990); Международной конференции по квантовой химии твердого тела, (Рига, 1990), Международном симпозиуме по химии твердого тела (Пардубице, Чехословакия, 1989), Международной конференции по структуре поверхности (Aix en Provence, Франция, 1996), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург, 1996, 2000), IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов» (Сыктывкар, 2001), Всероссийской конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2001), Втором семинаре СО РАН - УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002), Российско-Германском симпозиуме "Физика и химия новых материалов" (Екатеринбург, 1999), конференции MRS Fall Meeting (Бостон, 1995), ежегодной конференции Американского Физического Общества (Питсбург, 1994), (Сайта Луис, 1996), (Канзас, 1997), (Лос-Анджелес, 1998), (Миниаполис, 2000), (Сиэтл, 2001), (Индианаполис, 2002), (Остин, 2003); Специальной сессии по сверхпроводимости в MgB_2 , (Сиэтл, 2001), AFOSR Metallic Materials Meeting (Юта, 2001) и (Майн, 2002), на 13 и 14-ом Международном симпозиуме по боридам (Франция 1999; Санкт-Петербург, 2002).

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинарах теоретических групп, возглавляемых проф. О.К. Андерсеном (Институт Макса Планка г. Штутгарт, 1990), проф. Дж. Кюблером (Университет, г. Дармштадт,

1990), проф. А. Дж. Фриманом (Северозападный университет, США, 1995, 1996, 1998, 1999, 2000, 2001, 2003).

Личный вклад автора. Представляемая диссертационная работа является частью комплексных исследований электронной структуры и свойств твердых тел, проводимых в Институте химии твердого тела УрО РАН. Постановка задачи научных исследований, все зонные расчеты и формулировка основных выводов выполнены автором диссертационной работы. Запуск программ ЛМТО и обсуждение результатов расчетов тугоплавких соединений проведены совместно с В.П. Жуковым и АЛ. Ивановским. Теоретический анализ структуры дислокаций выполнен совместно с Ю.Н. Горностыревым на основе зонных расчетов, проделанных автором.

Публикации. Материал, представленный в диссертации, опубликован в 120 работах. Список основных публикаций приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений. Она изложена на 302 страницах, включает 56 таблиц, 99 рисунков и библиографический список из 529 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, сформулированы цель, задачи работы и положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора, дается краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе дан краткий обзор линейных зонных методов расчета электронной структуры (линейные методы *muffin-tin* орбиталей: в приближении перекрывающихся сфер - ЛМТО-ПАС, в полнопотенциальном подходе - ПЛМТО и в формализме функций Грина - ЛМТО-ФГ), использованных в

работе, и их применение для широкого ряда тугоплавких металлов, соединений и сплавов. Особое внимание уделено количественному описанию параметров химической связи. Наряду с интегральными характеристиками связи (энергия сцепления и энергия образования) в работе использованы подходы, основанные на расчете парциальных электронных давлений (ЛМТО-ПАС), а также энергий и заселенностей связей (ЛМТО-ФГ), позволяющие анализировать вклады отдельных орбиталей. Рассмотрены методы расчета энергии поверхности и интерфейса.

Возможности метода ЛМТО продемонстрированы неэмпирическими расчетами- таких свойств и характеристик как постоянные решетки, модуль упругости, скорость звука, температура плавления для ряда тугоплавких металлов и бинарных соединений. Рассматриваются когезионные свойства нестехиометрических и легированных карбидов и нитридов, энергия образования вакансий, предпочтительность той или иной подрешетки для примесей замещения, концентрационный эффект примесей. Проведенные расчеты позволили установить закономерности в изменении термохимических, механических, электрических свойств карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов, их твердых растворов и тройных фаз (карбонитридов, карбоборидов, оксидоборидов и т.д.), предсказать составы с оптимальными свойствами. Показано, что анализ парциальных электронных давлений в рамках метода ЛМТО позволяет качественно анализировать процесс разрушения кристаллов.

Модели количественного описания прочности твердых тел рассмотрены в последующих трех параграфах. Анализируются два подхода к моделированию структуры дислокаций: континуальная теория упругости и модель Пайерлса-Набарро. Продemonстрировано, что первый подход не способен предсказать тонкую структуру ядра дислокации: в некоторых случаях теоретические значения энергии дефекта упаковки (ДУ) и пайерлсовского напряжения в несколько раз отличаются от экспериментальных.

Модель Пайерлса-Набарро позволяет учесть дискретность кристаллической решетки и особенности межатомных взаимодействий путём введения функции, описывающей закон возвращающих сил между двумя частями кристалла, которые могут быть неэмпирически получены из расчета энергии обобщенного дефекта упаковки. Эта характеристика связана с жестким сдвигом половины кристалла вдоль некоторого направления в плоскости скольжения и, будучи плоским дефектом, упрощает моделирование структуры и энергии дислокаций.

Дан сравнительный анализ подходов к теоретическому изучению процесса разрушения, к моделированию прочности на разрыв и сдвиг, рассмотрены различные критерии хрупко-вязкого перехода.

Проведенный обзор существующих подходов к проблеме описания когезионных свойств и прочности твердых тел показал, что 1) имеющиеся феноменологические критерии разрушения не всегда позволяют объяснить наблюдаемый характер деформационного поведения твердых тел и вскрыть их микроскопическую природу; 2) существует возможность проведения исследований электронного строения и механических свойств (энергия и структура ядра дислокаций, характеристики разрушения) в рамках единого неэмпирического метода. Решение фундаментальной проблемы, связанной с развитием представлений об особенностях электронной структуры, химической связи и природы прочности, хрупкости и пластичности твердых тел на основе первопринципных зонных расчетов явилось одной из основных задач диссертационной работы.

Вторая глава является продолжением работ по изучению бинарных тугоплавких систем, кратко изложенных в первой главе, и посвящена результатам исследования многокомпонентных твердых растворов и соединений на основе титана. Для кубических твердых растворов в системах **Ti-C-N**, **Ti-Al(Si)C**, **Ti-Al(Si)N**, **Ti-N-C-O**, **Ti-N-Si-O**, **Ti-Al-Si-N** установлены

закономерности формирования электронных свойств, изменения энергий сцепления в зависимости от концентрации 3p-элементов (Al, Si), замещающими ими позиции, их взаимным расположением в решетке кристалла, нестехиометрии. Найдено, что образование стабильных кубических алюмонитридов титана более вероятно, а предпочтительной позицией замещения для алюминия является подрешетка титана; это следует из сравнения энергий сцепления для алюмокарбидов и алюмонитридов одинакового состава и структуры ($Ti_xAl_{1-x}C$, $TiAl_yC_{1-y}$, $Ti_xAl_{1-x}N$, $TiAl_yN_{1-y}$). Среди твердых растворов $Ti_xSi_{1-x}C$, $TiSi_yC_{1-y}$, $Ti_xSi_{1-x}N$, $TiSi_yN_{1-y}$, наоборот, выше вероятность образования силикокарбидов, а кремний преимущественно замещает узлы металлоидной подрешетки. Наличие примеси кислорода, а также вакансий в подрешетке азота, способствует стабилизации кубических силиконитридов; предсказана локализация атомов кремния вблизи вакансий. Одновременное легирование TiN алюминием и кремнием приводит к наиболее устойчивым кубическим твердым растворам при замещениях $Al \rightarrow Ti$ и $Si \rightarrow N$ т.е. алюминий- и кремний не являются конкурирующими примесями, входящими в одну и ту же подрешетку. При этом следует ожидать двухстадийного процесса замещения, когда на первом этапе будут формироваться алюмонитриды титана.

В тройных системах **M-X(C,N)** установлены условия формирования структуры антиперовскита на основе рассчитанной электронной структуры известных и модельных соединений $Ti_3AlC(N)$ и $Ti_3(Ga,In,Ge)C(N)$. Определены границы области устойчивости структуры как функции электронной концентрации. Обоснована возможность образования непрерывного ряда сложных гомогенных твердых растворов замещения с кубической структурой антиперовскита (типа $Ti_3(Al_{1-x}Ga_x)C$, где $0 < x < 1$). Впервые с позиций электронного строения интерпретируются эффекты нестехиометрии в кубических перовскитоподобных алюмокарбидах и алюмонитридах.

Впервые проведены расчеты зонной структуры гексагональных тройных соединений Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiN_2 , Ti_3AlN_2 , для которых характерна тугоплавкость, стойкость к агрессивным средам, высокая пластичность, что позволяет рассматривать их как новые перспективные керамические и композиционные материалы. Установлено, что пластичность гексагонального силикокарбида обусловлена сильной анизотропией связи и квазидвумерным характером электронных состояний. Исследование разупорядочения, связанного с наличием вакансии в подрешетке углерода и примесей замещения, позволило объяснить отсутствие протяженной области гомогенности в ТР на основе Ti_3SiC_2 . Когезионные свойства алюмокарбида будут лучше по сравнению с изоструктурным алюминитридом, но для алюминида должны быть хуже чем для силикокарбида; металлические свойства, определяемые концентрацией делокализованных состояний, должны быть лучше для Ti_3AlN_2 , чем для Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , твердые растворы более вероятны на основе нитрида, а не на основе карбида.

Третья глава посвящена изучению электронной структуры, химической связи и стабильности кристаллической структуры дикарбидов *s*-, *d*- и *f*-металлов и диоксидов *p*-, *d*-металлов. Представлены результаты расчета зонной структуры дикарбидов, которые по многим характеристикам (электросопротивление, температура плавления, микротвердость, химическая стойкость) существенно отличаются от монокарбидов. Объяснено возрастание проводимости, химической и механической прочности YC_2 по сравнению с YC , а также нестабильность кристаллической структуры типа CaC_2 для *s*-дикарбидов SrC_2 и BaC_2 .

Установленные отличия в химической связи в дикаридах и кубических монокаридах проявляются в анизотропии химической связи, наличии зарядового переноса (более высокая доля ионной составляющей связей $\text{M} - \text{C}_2$ по сравнению с $\text{M}-\text{C}$ связями в карбидах) и сильной ковалентной связи в

димерах углерода (в карбидах ковалентная связь C-C отсутствует). Доказано, что наличие электронов на орбитали $3e_g$ в YC_2 создает дополнительную химическую связь в направлении оси z, стабилизирующую положение группы C_2 и обеспечивающую сохранение структурного типа CaCg при нагревании вплоть до температуры плавления. В дикарбидах стронция и бария эта орбиталь является незаполненной, слабая ковалентная связь M-C приводит к нестабильности кристаллической структуры типа CaCg для этих дикарбидов относительно поворота группы C_2 . На основе анализа парциальных электронных давлений установлено, что дикарбид иттрия характеризуется более высоким напряжением гидростатического разрыва кристалла и более низкой микрохрупкостью по сравнению с монокарбидом.

Характер связей в структуре типа CaC_2 указывает на возможность разупорядочения ориентации димеров углерода. Моделирование разупорядочения димеров C_2 в дикариде титана позволило найти наиболее энергетически возможные конфигурации расположения димеров и установить соответствующие им изменения в электронных свойствах.

Исследована зонная структура дикарида иттербия в сравнении, с соответствующим нитридом и установлены причины аномальной валентности иттербия в дикариде. Полная энергия основного состояния атома иттербия вычислялась с учётом релятивистских эффектов и правила Хунда. Сравнение электронного спектра нитрида иттербия с трехвалентным и двухвалентным иттербием позволило установить, что появление дополнительных валентных электронов в $Yb^{2+}N$ приводит к заполнению всех гибридных состояний в связывающей зоне (рис.1). Показано, что выигрыш в энергии сцепления в этом случае значительно выше, чем для YbC_2 (двухвалентный иттербий) и полностью компенсирует затраты энергии на промотирование иттербия в трёхвалентное состояние, что объясняет зафиксированную в эксперименте валентность иттербия в YbN .

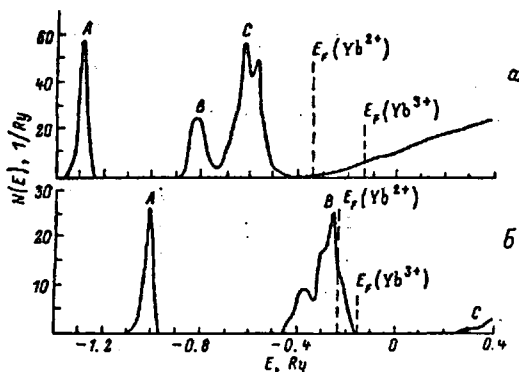


Рис. 1. Полные плотности состояний для (а) YbC_2 и (б) YbN

Объяснены изменения величины оптической щели и характеристик прочности химической связи в ряду диоксидов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - переходных металлов. Использование поправки, учитывающей самодействие электронов, позволило- выйти за рамки традиционного приближения функционала локальной плотности и существенно улучшить согласие рассчитанных величин оптической щели с экспериментальными данными.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования электронного строения и когезионных свойств диборидов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -металлов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe; Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru; La, Hf, Ta, W, Re, Os) и недавно открытого сверхпроводника MgB_2 . На основе параметров зонной структуры и энергий сцепления (E_{coh}) проанализирована устойчивость серии диборидов с AlB_2 -структурой, а также закономерности изменения свойств в рядах изоструктурных боридов в зависимости от типа металла. Установлены корреляции рассчитанных значений E_{coh} с экспериментальными зависимостями термодинамических величин: температуры плавления T_m , энтальпии образования (ΔH) и характеристических энергий решеточных колебаний E_c^{Ω} и E_s^{Ω} (рис.2).

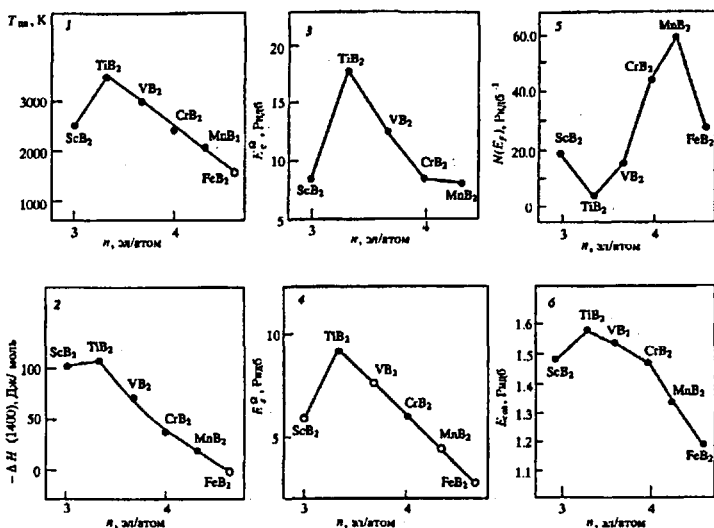


Рис. 2. Температура плавления T_m (1), энтальпия образования ΔH (2), характеристические энергии решеточных колебаний E_c^{Ω} и E_s^{Ω} (3 и 4), рассчитанная плотность на уровне Ферми $N(E_F)$ (5) и энергия когезии (6) в зависимости от электронной концентрации для 3d диборидов.

Максимальные когезионные характеристики соответствуют диборидам (TiB₂, ZrB₂, HfB₂), в которых уровень Ферми расположен в псевдощели между полностью заполненными связывающими и пустыми антисвязывающими состояниями. Ухудшение термохимических свойств диборидов при изменении электронной концентрации обусловлено опустошением связывающих или заполнением антисвязывающих зон.

Впервые проведены первопринципные вычисления энергий отдельных межатомных связей и установлен характер их изменений в зависимости от переходного металла. Вклад связей бор-бор в энергию когезии диборидов MB₂ вдвое превышает вклады связей двух других типов (M—M и M—B), однако изменение когезионных характеристик диборидов d-металлов определяется, в основном, энергией ковалентных связей M—B. Энергия связи M—B

увеличивается с ростом атомного номера z боридообразующего металла по группе Периодической системы элементов и уменьшается с ростом z по периоду. Показано, что отсутствие структуры типа AlB_2 для диборидов d-металлов конца ряда обусловлено ослаблением М-В взаимодействия.

Впервые проведены неэмпирические расчеты электронной, структуры и стабильности гексагональных (TcB_2 , ReB_2) и ромбических (RuB_2 и OsB_2) диборидов и установлены причины их структурной перестройки. Доказано, что усиление роли взаимодействия В-В приводит к искажению плоских гексагональных сеток бора и к изменению типа структуры.

Детальный анализ зонной структуры нового сверхпроводника MgB_2 показал, что сверхпроводимость в MgB_2 обусловлена относительно высокой плотностью электронных состояний квазидвумерных $\sigma(p_{xy})$ зон бора на уровне Ферми и наличием их вырожденных дырочных состояний в точке Γ зоны Бриллюэна (рис.3а). Впервые проведен систематический анализ возможности-среднетемпературной сверхпроводимости в AlB_2 -подобных стабильных и метастабильных диборидах 3d-, 4d-, 5d-металлов, а также диборидах Na, Li, Be, Ca, Al. Установлено, что p_{xy} -дырочные состояния в точке Γ присутствуют только в дибориде магния, для всех других s-, p-, d- диборидов среднетемпературная сверхпроводимость маловероятна.

Исследования широкого ряда диборидов s-, p-, J-металлов позволили впервые описать основные тенденции в изменении градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах бора и связать их с особенностями электронной структуры. Установлено, что М-В гибридизация является основным фактором, определяющим изменение ГЭП. Показано, что сильная зарядовая анизотропия вблизи ядра бора в MgB_2 полностью определяется валентными электронами, что отличает MgB_2 от других диборидов, в которых существенную роль в анизотропии играет также электростатический вклад решетки.

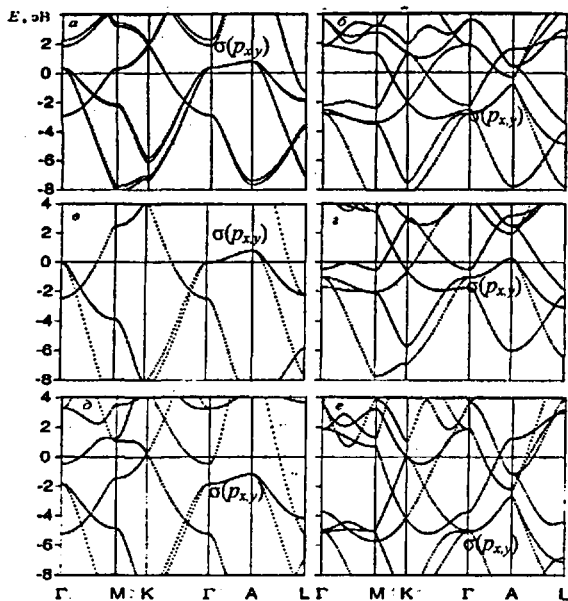


Рис. 3. Зонная структура (а) MgB_2 (сплошная линия для давления $P=10$ ГПа), (б) TiB_2 , (в) BeB_2 , (з) YB_2 , (д) AlB_2 и (е) TaB_2 .

Впервые проведено моделирование влияния гидростатического давления на структуру зон MgB_2 , заселенности орбиталей, концентрацию носителей и параметр Хопфилда (электронная часть константы электрон-фононного взаимодействия). Эти исследования представляют значительный интерес, поскольку зависимость T_c от давления является ключевым моментом при выборе между электрон-фононным БКШ и дырочным механизмами сверхпроводимости.

Установлено, что концентрация дырок в связывающей а-зоне не меняется до давления ~ 10 ГПа, что обусловлено различным поведением а-зоны в точках Γ и А зоны Бриллюэна. Плотность состояний на уровне Ферми уменьшается с давлением- $(dN(E_F)/dP = - 0.51 \text{ \%}/\text{ГПа})$ и экспериментально наблюдаемое падение сопротивления следует отнести к улучшению межзеренного контакта в поликристаллических образцах MgB_2 . Доказано, что параметр Хопфилда η возрастает с давлением как $d\eta/dP = + 0.55 \text{ \%}/\text{ГПа}$, и единственной причиной

уменьшения T_c является сильная барическая зависимость фононных частот. Этот вывод подтвержден оценками изменения постоянных решетки и модуля упругости с давлением.

Исследования электронной структуры MgB_2 при его легировании изо- и гетеровалентными примесями, а также в присутствии вакансий, показали неэффективность попыток повышения T_c путем легирования подрешеток бора или магния: системы с дырочным характером замещения не приводят к увеличению плотности состояний на уровне Ферми (как предполагается в модели жесткой полосы); для систем с электронным характером замещения сверхпроводимость будет сохраняться в пределах электронной концентрации примеси $-0.17e$ (рис.4), однако с более низкой T_c чем для MgB_2 .

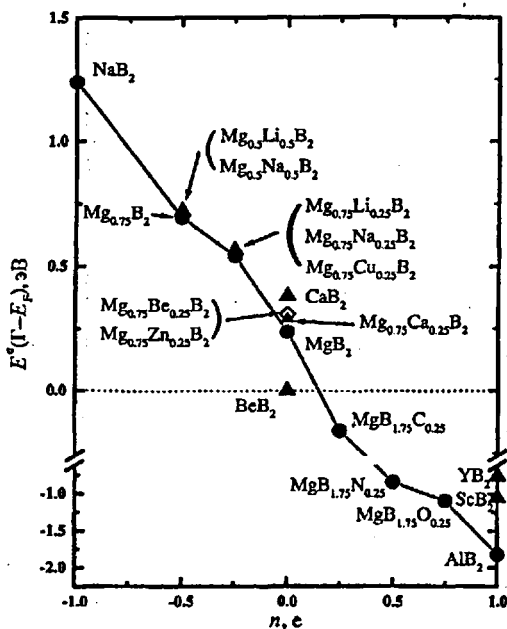


Рис.4. Положение $\sigma(p_x)$ зон в точке Γ относительно уровня Ферми для MgB_2 , легированных диборидов на основе MgB_2 и изоструктурных диборидов.

Приведены результаты исследования - зонной структуры широкого ряда соединений химически или структурно родственных MgB_2 (гексагональные фазы AgB_2 , AuB_2 , $CaGa_2$, $ZrBe_2$, $HfBe_2$, кубические гексабориды магния и кальция, перовскитоподобные соединения MCM'_3 ($M = Mg, Sc, In$; $M' = Ni, Co, Mn$), а также тройные фазы, содержащие слои атомов бора - Mg_3BN_3 , MgB_2C_2 , $YCrB_4$ и Y_2ReB_6). На основе полученных данных о зонной структуре и учитывая, что отсутствие дырок в двумерной зоне в Γ точке зоны Бриллюэна приводит к жесткости фононных мод и слабому электрон-фононному взаимодействию, сделан вывод, что для рассмотренных систем маловероятно достичь сверхпроводимости с более высокой температурой, чем для MgB_j .

В пятой главе представлен неэмпирический подход для изучения прочности и пластичности твердых тел, основанный на сравнительном анализе двух конкурирующих процессов: открытии трещины и испускании дислокации. Моделирование этих процессов позволяет установить соотношение между прочностью и пластичностью - т.е. какую предельную нагрузку может выдержать кристалл до того, как произойдет его разрушение, тип разрушения (хрупкий или вязкий), найти предпочтительные плоскости скола и основные направления скольжения. Условие открытия трещины моделируется энергией γ_s и напряжением разрыва σ_{max} кристалла, а сопротивление испусканию дислокации - напряжением сдвига σ_{shear} и энергией нестабильного дефекта упаковки γ_{us} .

Для анализа структуры ядра дислокации в диссертационной работе предлагается использовать модель Пайерлса-Набарро (ПН) совместно с неэмпирическими расчетами энергий обобщенного дефекта упаковки. Распределение упругих смещений в модели ПН определяется, балансом восстанавливающих сил, действующих между плоскостями A и B при жестком сдвиге частей кристалла вдоль некоторого направления в плоскости скольжения:

$$\frac{\mu D_i}{2\pi} \int \frac{1}{x-x'} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x'} dx' = F_i(\tilde{u}^T(x)),$$

где в локальном приближении восстанавливающая сила $F_i = -\partial\Phi(\tilde{u})/\partial\tilde{u}_i$ выражается через энергии обобщенного дефекта упаковки.

Этот подход использован для изучения особенностей механического поведения иридия, разрушающегося сколом (что нетипично для гцк металлов), в сравнении с пластичным золотом. Эти исследования позволили апробировать предлагаемый первопринципный подход для классических примеров различных типов разрушения, а также установить связаны ли различия в механическом поведении иридия и золота с дислокационной структурой.

Расчеты энергий и напряжений разрыва и сдвига, структуры ядра краевой и винтовой дислокаций, а также энергии образования вакансий с учетом релаксации кристаллической решетки (табл.1) позволили выяснить причины аномальной хрупкости иридия по сравнению с пластичным золотом и другими гцк металлами.

Табл.1. Энергии сцепления E_{coh} , энергии образования вакансий E_v^f и характеристики разрыва и сдвига для Ir и Au

	E_{coh} (эВ)	E_v^f (эВ)	γ_s (Дж/м ²)	σ_{max} (ГПа)	γ_{us} (Дж/м ²)	σ_{shear} (ГПа)	$\sigma_{max}/\sigma_{shear}$	γ_s/γ_{us}
Ir	7.56	2.16	2.50	40	0.365	11.9	3.4	6.8
Au	4.37	0.93	1.30	26	0.035	1.6	16.3	37.1

Установлено, что в иридии, как и в золоте, дислокации $1/2 \langle 110 \rangle$ расщепляются на две частичные дислокации $1/6 \langle 112 \rangle$ и отсутствуют качественные отличия в расстояниях между расщепленными дислокациями и их ширине (распределение плотности дислокаций $\rho_i(x) = du_i/dx$ приведено на рис. 5). Таким образом, впервые показано, что несмотря на различие энергий дефекта упаковки для этих металлов в 10 раз, их дислокационная структура является подобной.

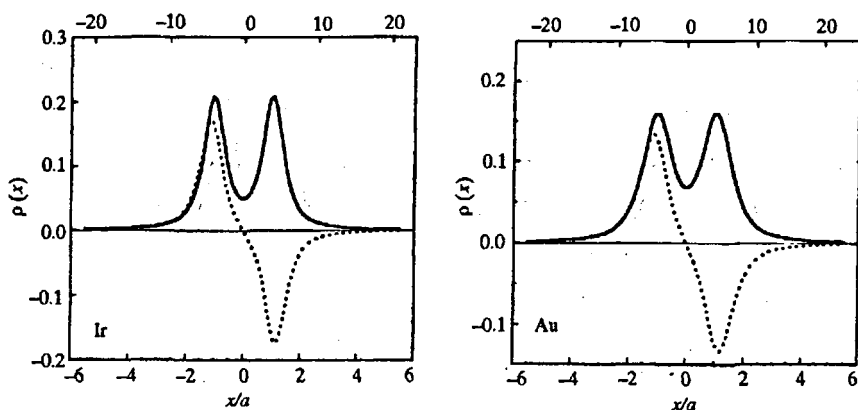


Рис. 5. Плотность единичной дислокации в иридии и золоте для винтовой (сплошная линия) и краевой (пунктирная линия) компонент смещения.

Рассчитанные методом ЛМТО-ФГ значения энергий связи E_y для ближайших атомов в иридии и золоте (0.22 и 0.10 Ридб, соответственно) пропорциональны характеристикам, отражающим степень химического связывания, таким как энергии разрыва γ_s , образования вакансий E_v^f и сцепления E_{coh} (табл. 1), а также температуре плавления, модулю упругости, т.е. энергии связи в недеформированном состоянии не имеют аномальных особенностей для иридия.

Для иридия экстремальными являются характеристики, связанные с процессами сдвига (табл. 1). Отношение энергий γ_s/γ_{us} и напряжений $\sigma_{max}/\sigma_{shear}$ в иридии намного меньше чем в золоте, что согласно критерию Раиса-Томпсона, объясняет хрупкий характер распространения трещины в иридии.

Образование вакансий в иридии характеризуется малыми энергией и объемом релаксации кристаллической решетки (эти величины для иридия, соответственно, в два и пять раз меньше, чем для золота), что способствует развитию трещины.

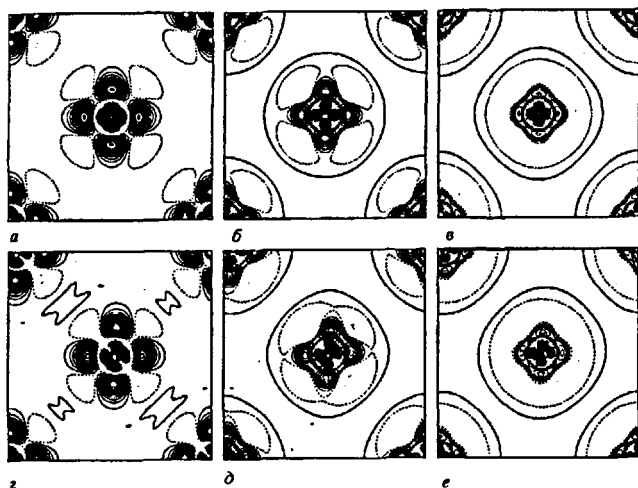


Рис. 6. Зарядовые плотности в плоскости (100) гцк Ir (а), Pt (б) и Au (в) для равновесного состояния и для 2% сдвиговой деформации $\langle 100 \rangle (001)$ (з, д, е, соответственно).

Микроскопическими причинами хрупкого поведения иридия являются направленный характер связей и появление псевдоковалентных связей при сдвиговой деформации, что следует из анализа химической связи идеальных и деформированных металлов иридия, платины и золота (рис.6).

В шестой главе дан детальный анализ механических свойств NiAl и FeAl на основе первопринципных расчетов энергий и напряжений разрыва и скольжения, и структуры ядра дислокаций. Установлено анизотропное поведение характеристик разрыва, более высокие значения энергии и напряжения разрыва имеет FeAl и плоскость (110) является предпочтительной плоскостью скола для обоих сплавов.

Впервые проведены неэмпирические расчеты энергий обобщенного дефекта упаковки для направлений $\langle 100 \rangle (001)$, $\langle 110 \rangle (001)$, $\langle 100 \rangle (110)$, $\langle 010 \rangle (110)$, $\langle 111 \rangle (110)$ и построена γ -поверхность для NiAl и FeAl (рис.7,8). Исходя из отношений энергий дефекта упаковки и разрыва, а также напряжений сдвига и

разрыва доказано, что механизм хрупкости для NiAl и FeAl связан с распространением трещины по типу скола. Значения энергии антифазной границы (смещение на $1/2\langle 111 \rangle$ в плоскости (ПО)) для NiAl и FeAl равны, соответственно, 1000 и 765 мДж/м². Максимальное значение энергетического барьера в плоскости (110) соответствует сдвигу на $1/2 \langle 100 \rangle$, а направление $\langle 111 \rangle$ является энергетически наиболее выгодным для обоих алюминидов, что для NiAl противоречит экспериментальным результатам. В этом случае подвижность дислокаций $\langle 111 \rangle(110)$ определяется не только энергетическим барьером, но и структурой ядра дислокации.

Исследование процесса разрыва в присутствии планарного сдвига (рис.9) показало, что уменьшение энергии разрыва при смещении атомных плоскостей вдоль $\langle 111 \rangle(110)$ в два раза меньше, чем для направления $\langle 100 \rangle(110)$, т.е. действие системы скольжения $\langle 100 \rangle(110)$ соответствует более хрупкому разрушению. Антифазная граница не является минимумом кривой разрыва, что доказывает маловероятность того, что плоскость, содержащая такие дефекты будет плоскостью скола.

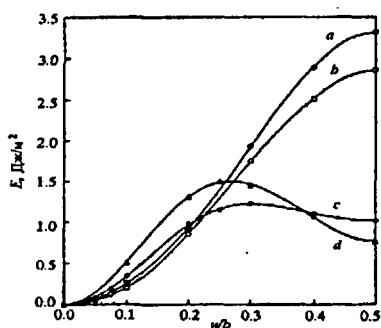


Рис. 7. Зависимости энергий дефекта упаковки от вектора сдвига для направлений в NiAl (a) $\langle 100 \rangle(100)$, (b) $\langle 100 \rangle(110)$, (c) $\langle 111 \rangle(110)$ и для FeAl (d) $\langle 111 \rangle(110)$.

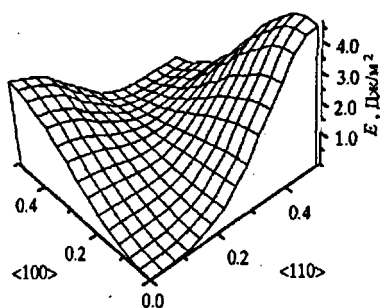


Рис. 8. Рассчитанная γ -поверхность для плоскости (110) в NiAl.

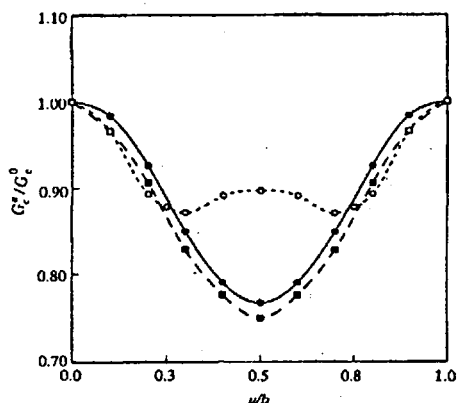


Рис. 9. Относительные энергии разрыва в зависимости от вектора сдвига u/b в NiAl: для плоскости (100) и вектора $u=a<100>$ (сплошная линия); для плоскости (110) и вектора $u=a<100>$ (пунктирная линия с черными точками); для плоскости (110) и вектора $u=a<111>$ (пунктирная линия с белыми кружочками).

Впервые проведено неэмпирическое изучение структуры ядра дислокаций в NiAl и FeAl. Установлено, что дислокации $<100>$ характеризуются компактным ядром и не расщепляются на частичные ($\delta=0$), а дислокации $<111>$ как в NiAl, так и в FeAl имеют тенденцию к расщеплению (рис. 10). Величина расщепления $<111>(110)$ дислокации в NiAl в два раза меньше, чем в FeAl и расстояние между расщепленными дислокациями порядка ширины ядра исходной дислокации. В результате, такая дислокация энергетически невыгодна, а ее движение в кристалле невозможно, что доказывают рассчитанные пайерлсовские напряжения σ_p (табл.2).

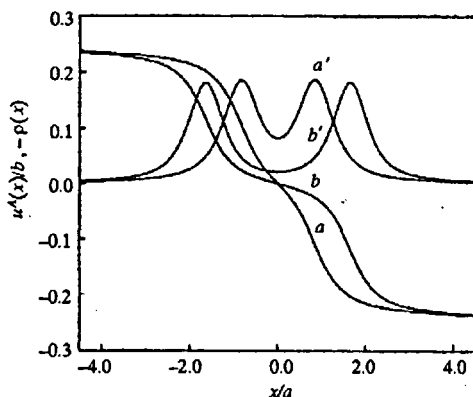


Рис. 10. Структура ядра дислокации $<111>(110)$: распределение смещений $u^A(x)/b$ и плотность дислокаций $p(x)$ для NiAl (a, a') и для FeAl (b, b').

Табл. 2. Параметры ядра дислокации (α , β , δ) и пайерлсовское напряжение σ_P (МПа) для систем скольжения в NiAl и FeAl

Сплав	Плоскость и направление	α	β	δ	σ_P^{egdc}
NiAl	<100>(100)	1.0	-0.3	0.0	5240
	<100>(110)	1.47	-0.71	0.0	690
	<111>(110)	1.86	0.0	0.84	4800
FeAl	<111>(110)	1.81	0.0	1.64	510

Для NiAl наименьшее значение σ_P соответствует <100(011), а дислокация <111>(011) характеризуется наибольшим пайерлсовским напряжением. Величина σ_P контролируется не только энергетическим барьером для сдвига, но также структурой ядра дислокации. Относительно низкое значение напряжений и соответственно более высокая подвижность дислокаций, а также лучшие характеристики, на разрыв являются основными причинами лучшей пластичности FeAl.

В седьмой главе обсуждается влияние на электронную и кристаллическую- структуру, химическую связь и свойства NiAl и FeAl. примесей замещения $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - переходных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, La, Y, Zr). Установлено, что изменения в электронной структуре, обусловленные примесными атомами зависят от типа замещаемых позиций; примеси $3d$ -переходных металлов в подрешетке алюминия NiAl приводят к сдвигу уровня Ферми в область низких энергий и к существенному увеличению плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Наибольший вклад в величину $N(E_F)$ от примесных d -состояний наблюдается для примесей хрома и железа в NiAl. В отличие от NiAl, примеси замещения в FeAl не приводят к значительным изменениям $N(E_F)$, т.е. электронные свойства FeAl слабее зависят от наличия примесей.

С использованием метода функций Грина в рамках ЛМТО впервые проведен количественный анализ химической связи на основе величин энергий

E_{ij} и порядков (заселенностей) N_{ij} связей для двойных и тройных алюминидов никеля и железа. Как парные энергии, так и порядки связей показывают, что основной химической связи для NiAl и FeAl является сильное M-Al взаимодействие, обусловленное гибридизацией Ni(Fe) p, d - и Al p -орбиталей (табл.3). Сравнение E_{ij} и N_{ij} позволило установить, что металл-алюминий связь и взаимодействие между атомами алюминия сильнее в NiAl, а связь Ni-Ni вдоль направления $\langle 100 \rangle$ слабее, чем связь Fe-Fe. Сильное Al-Al взаимодействие в NiAl объясняет большое значение энергии антифазной границы (АФГ) и высокое пайерлсовское напряжение для $\langle 111 \rangle$ дислокаций, и, как следствие, недостаточно хорошую пластичность NiAl по сравнению с FeAl.

Табл. 3. Парные энергии E_{ij} (Ридб) и порядки связей N_{ij} для NiAl и FeAl

Связь	Направление	E_{ij}	N_{ij}
Ni – Al	$\langle 111 \rangle$	-0.151	0.551
Fe – Al	$\langle 111 \rangle$	-0.152	0.909
Ni – Ni	$\langle 100 \rangle$	-0.016	0.082
Ni – Ni	$\langle 110 \rangle$	0.002	0.095
Fe – Fe	$\langle 100 \rangle$	-0.027	0.463
Fe – Fe	$\langle 110 \rangle$	0.001	0.078
Al – Al (NiAl)	$\langle 100 \rangle$	-0.074	0.080
Al – Al (NiAl)	$\langle 110 \rangle$	0.002	0.046
Al – Al (FeAl)	$\langle 100 \rangle$	-0.058	0.049
Al – Al (FeAl)	$\langle 110 \rangle$	0.001	0.062

Примеси железа и хрома в подрешетке алюминия в NiAl приводят к ослаблению взаимодействия Al-Al и M-Al, что понижает энергию упорядочения и энергетический барьер для скольжения и способствует улучшению пластичности.

Изучение релаксации кристаллической решетки- вокруг примесных атомов в NiAl позволило установить, что ближайшие атомы смещаются к примеси только в случае железа и хрома, замещающих алюминий. В отличие от 3d примесей, для Y, La, Zr и Mo наблюдается сильная релаксация решетки, а

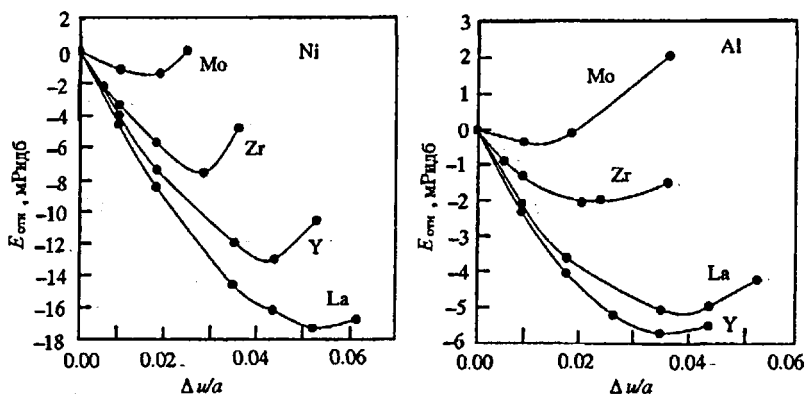


Рис. 11. Зависимости полной энергии от смещений ближайших атомов вокруг примесей в подрешетке никеля и алюминия в NiAl.

ближайшие атомы сдвигаются по направлению от примеси вне зависимости от занимаемой подрешетки (рис.11).

С учетом эффекта релаксации вычислены энергии предпочтения - и предсказана подрешетка замещения для примесей Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, La, Y и Zr в NiAl и FeAl (табл.4). Установлено, что рассмотренные примеси за исключением кобальта в NiAl и никеля в FeAl, преимущественно занимают подрешетку алюминия, а не никеля или железа, как предполагалось в феноменологических моделях. Показано, что в ряду 3d-примесей энергия предпочтения к замещению алюминия уменьшается с ростом атомного номера и близка к нулю для марганца и железа, для которых позиция замещения будет зависеть от температуры, нестехиометрии и магнитных эффектов.

Табл. 4. Энергии предпочтения позиций к замещению алюминия (E_{pref} Ридб) для примесей в NiAl и FeAl

NiAl	Y	Zr	La	Ti	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Co
E_{pref}	0.063	0.059	0.047	0.039	0.033	0.026	0.012	0.002	-0.002	-0.008
FeAl	Y	Zr	La	Ti	Mo	V	Cr	Mn	Ni	Co
E_{pref}	0.049	0.042	0.038	0.028	0.034	0.025	0.017	0.004	-0.017	-0.015

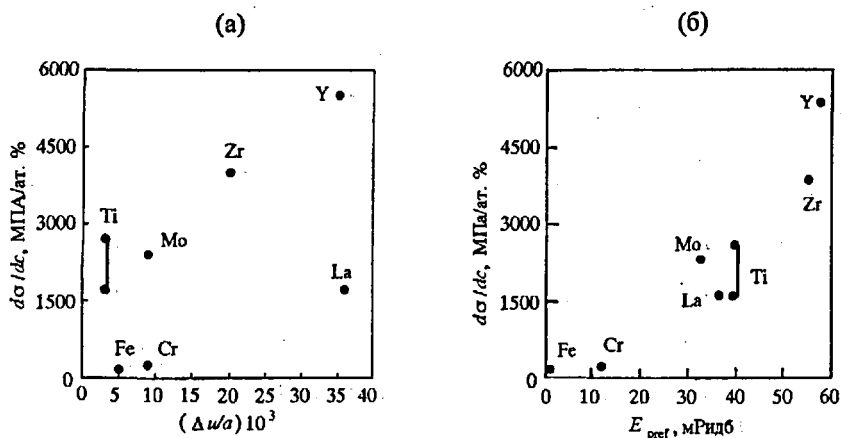


Рис. 12. Корреляция между твердорастворным упрочнением $d\sigma/dc$ и параметром несоответствия $\Delta u/a$ (а) и значением E_{pref} (б).

Исходя из полученных закономерностей рассмотрено явление твердорастворного упрочнения (ТУ) - возрастание предела текучести для концентраций примеси ниже предела растворимости. Это явление определяется взаимодействием примесь-дислокация, которое, в свою очередь зависит от электронной и кристаллической структуры вблизи примеси. Установлено, что экспериментальные значения ТУ согласуются с энергией предпочтения, а не с величиной соразмерности радиусов примесного и замещаемого атомов (рис. 12); обсуждается микроскопическая природа этой корреляции.

Объяснен эффект размягчения решетки NiAl в присутствии примеси лантана. Аномальное твердорастворное упрочнение, наблюдаемое в этом случае, обусловлено, как показывают рассчитанные энергии взаимодействия, существенным ослаблением химической связи, что проявляется также в малой релаксации кристаллической решетки (рис.11) вокруг лантана замещающего алюминий.

При легировании важно знать не только позицию примесных атомов, изменения в кристаллической структуре и электронном спектре, но и изменения энергетических характеристик разрыва и энергии дефекта упаковки.

Расчет этих параметров позволяет установить примеси, способствующие появлению трещины, и их влияние на процесс развития трещины..

Процессы разрыва и скольжения исследованы для примесей Cr, Fe, Ti и Mo, замещающих алюминий, а также антиузельных дефектов и вакансий. Все рассмотренные примеси приводят к возрастанию энергии разрыва γ_s , но плоскость (ПО) остается плоскостью предпочтительного скола. Появление вакансий- понижает энергию разрыва, однако, при равных концентрациях примеси и вакансий это понижение меньше чем рост γ_s за счет d -примеси. Данные выводы подтверждаются возрастанием рассчитанных, энергий сцепления в ряду сплавов **AlNi, TiNi, FeNi, CrNi, MoNi**.

Энергии дефекта упаковки γ_{us} для основной системы скольжения $\langle 100 \rangle (110)$ в тройных сплавах выше, чем для NiAl; минимальное значение γ_{us} получено для примеси железа, максимальное - для примеси хрома. Для примеси хрома сравнение γ_{us} для направлений сдвига $\langle 010 \rangle (110)$ и $\langle 111 \rangle (110)$ позволило установить, что хром приводит к возрастанию энергетического барьера для сдвига по всем рассмотренным направлениям, но понижает энергию антифазной границы. Полученное уменьшение энергии АФГ мало (20%) и примесь хрома не приведет к расщеплению дислокации $\langle 111 \rangle$ на частичные и к появлению соответствующей системы скольжения.

Сопоставление вычисленных значений энергий двух процессов: сдвига и разрыва позволяет сделать вывод, что позитивное влияние примеси железа на пластичность NiAl связано с малым значением энергии сдвига по сравнению с энергией разрыва.

Восьмая глава посвящена изучению перспективных композитов на основе NiAl, содержащих тугоплавкие металлы Mo или Cr в качестве второй фазы. Обсуждаются факторы, определяющие прочность композита NiAl/Mo и пластичность тугоплавких оцк фаз Mo и Cr. Рассмотрены возможные способы образования композита и оптимизирована его геометрия с учетом упругих

деформаций, обусловленных несовпадением параметров решетки: матрицы и второй фазы. Для каждого из вариантов (деформированы одна из фаз Мо или NiAl или обе фазы) рассчитаны зависимости энергии интерфейса от межплоскостного расстояния между NiAl- и Мо фазами, найдены энергии разрыва (энергии адгезии интерфейса), оптимальные интерфейсные расстояния, соответствующие минимуму кривых и определены предпочтительные плоскости сопряжения двух фаз. Показано, что энергии дефекта упаковки для NiAl/Mo не имеют существенных отличий от величин для NiAl и развитие трещины в межфазной области будет происходить также хрупким образом.

Рассмотрен неэмпирический подход к моделированию энергии и структуры дислокаций, обусловленных несоответствием параметров решетки (схема расчета дислокаций несоответствия приведена на рис. 13).

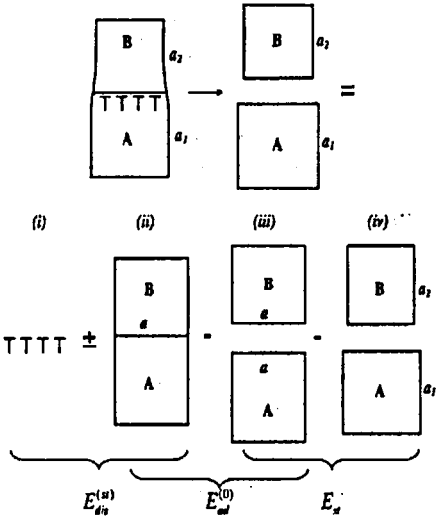


Рис. 13. Схема расчета дислокаций несоответствия (i), возникающих в области сопряжения двух фаз с различными постоянными решетки a_1 и a_2 . Энергия адгезии равна сумме энергии дислокаций E_{ad}^a относительно деформированного состояния (i-ii), идеальной энергии адгезии E_{ad}^0 деформированных частей с общим параметром решетки a (ii-iii) и энергии упругих деформаций E_{ϵ} (iii-iv).

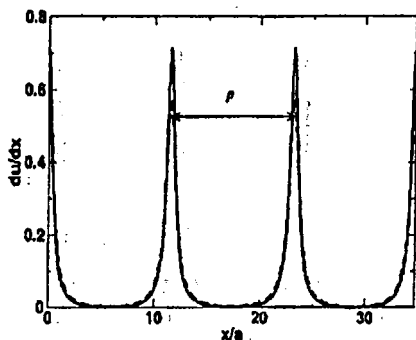


Рис.14. Плотность вектора Бюргерса для дислокаций несоответствия в случае сопряжения Mo с атомами Ni (пунктирная линия) и Al (сплошная линия).

Нелинейный член, соответствующий вкладу в энергию адгезии от ядра дислокации, вычислен как $E_{mis} = \frac{1}{p} \int_{-p/2}^{p/2} \Phi(u(x)) dx$, где для нахождения $\Phi(u)$ использованы обобщенные энергии дефекта упаковки.

Установлено, что ширина ядра дислокаций несоответствия равна $2.5a$, а расстояние между дислокациями $p \approx 10a$ (рис.14). Доказано, что появление дислокаций несоответствия понижает адгезию на 30% и является основным фактором в ослаблении связи в области сопряжения двух фаз в NiAl/Mo.

Механизмы влияния примесей титана и рения на упрочнение композитов NiAl/Mo и NiAl/Cr проанализированы на основе результатов расчета электронной структуры и параметров основного состояния (энергии когезии, модули упругости) для оцк сплавов Mo и Cr с различной концентрацией примесей. Примесь титана в молибдене приводит к уменьшению параметра решетки и модуля упругости и оба фактора, понижая несоответствие размерных и упругих характеристик двух фаз, способствуют упрочнению интерфейса. Детально исследован механизм рениевого эффекта - увеличение пластичности и прочности оцк металлов VI группы (Cr, Mo) при сплавлении с рением.

Показано, что использование градиентных поправок в обменно-корреляционном потенциале позволяет, во-первых, значительно улучшить согласие теоретических значений параметра решетки и упругих констант с экспериментальными данными; во-вторых, впервые получить для хрома кривую зависимости полной энергии от объема для соизмеримой антиферромагнитной фазы (САФМ) ниже, чем для немагнитной (НМ) фазы при объеме $V/V_0 \geq 0.96$; в-третьих, предсказать малую энергетическую разницу между САФМ и НМ фазами, сопоставимую с энергией образования несоизмеримой спиновой волны (НСВ). Последнее доказывает возможность описания в хrome перехода НСВ-САФМ-НМ в рамках функционала локальной плотности при корректном виде обменно-корреляционного потенциала.

Существенные изменения в плотности состояний при добавлении 6% рения (сдвиг уровня Ферми из псевдощели к крутому наклону) сопровождаются изменением поверхности Ферми (рис.15) - электронным топологическим переходом (ЭТП). Установлены аномалии в концентрационной зависимости упругих модулей и в ослаблении связи между ближайшими атомами хрома, которые позволяют объяснить улучшение пластичности в этой области концентраций.

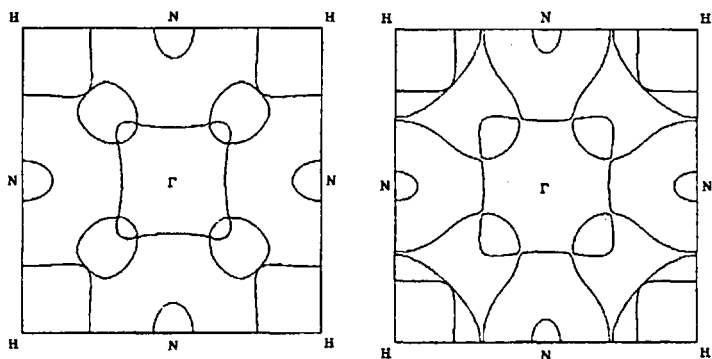


Рис.15. Поверхность Ферми для Cr (слева) и Cr_{0.94}Ru_{0.06} (справа).

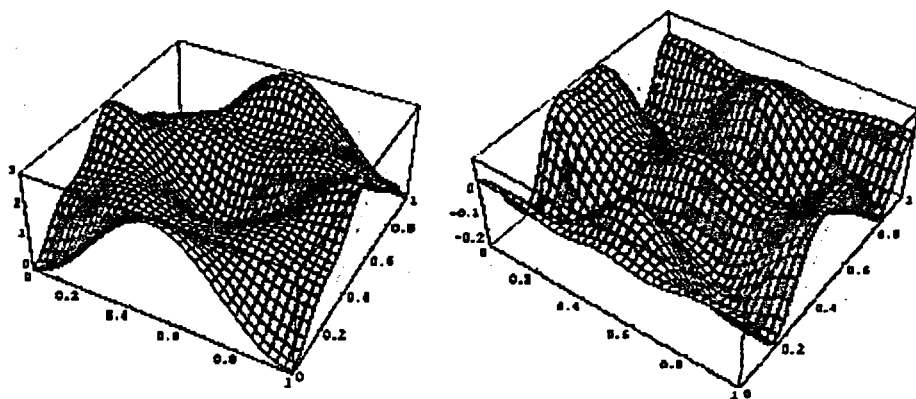


Рис.16. Рассчитанная γ -поверхность для Mo (слева) и разностная γ -поверхность для Mo-Re по сравнению с Mo (справа), плоскость (110)

Впервые из первых принципов рассчитаны энергии обобщенного дефекта упаковки для $\langle 111 \rangle (110)$ в Mo и Mo-Re и построены γ -поверхности (рис.16). Установлено, что величина ДУ уменьшается незначительно и маловероятно, что основной механизм рениевого эффекта для больших концентраций рения связан с изменением пайерлсовского барьера при легировании рением.

Для молибдена и хрома рассмотрен механизм их охрупчивания на основе сопоставления энергий когезий их окк сплавов и плотноупакованных частиц различной структуры с примесями внедрения. Доказано, что среди примесей внедрения C, N и O, атомы кислорода наиболее слабо связаны с матрицей, что обуславливает их сегрегацию на дислокациях и границах зерен. Предсказана возможность образования метастабильных частиц со структурой типа A15 и определяющая роль нестехиометрии и примесей внедрения в стабилизации этих частиц в системе Cr-Re. Продемонстрировано определяющее значение дисперсных Cr(Mo)-Re частиц в повышении растворимости межузельных примесей и в механизме рениевого эффекта для высоких концентраций рения, характеризующегося улучшением пластичности и прочности. Поскольку

электронная структура оцк-металлов Via группы подобна, то рассматриваемый механизм эффекта рення является аналогичным для всех сплавов на основе Сг, W H M O .

Основные результаты и выводы

- На основе линейных зонных методов развиты и апробированы, для широкого класса конденсированных веществ методики расчета свойств основного состояния и параметров химической связи. Установлены закономерности формирования электронного строения, когезионных свойств и кристаллической структуры бинарных (карбиды, нитриды, диоксиды, дикарбиды, дибориды) и тройных (силикокарбиды, алюмонитриды, силиконитриды, алюмокарбиды) соединений металлов, их твердых растворов. Предсказано влияние вакансий, примесей внедрения и замещения на физико-химические свойства, установлены соединения и твердые растворы с оптимальными свойствами.
- Предложен новый универсальный подход к исследованию прочности твердых тел, основанный на первопринципном моделировании процессов скола и пластической деформации, позволяющий получить информацию о характере разрушения, структуре и энергии дислокаций и установить микроскопические, механизмы, контролирующие пластическое поведение.
- Результаты расчетов энергетических характеристик дефектов, а также сопротивления разрыву и сдвигу, позволили объяснить особенности механических свойств иридия, выделяющие его среди других гцк металлов. Впервые установлено, что структура дислокаций для иридия и золота подобна. Доказано, что для иридия экстремальными являются характеристики, связанные с процессами сдвига. Микроскопическими

причинами хрупкого поведения иридия являются направленный характер связей и появление псевдоковалентных связей при сдвиговой деформации.

- Впервые проведены неэмпирические расчеты энергий обобщенного дефекта упаковки, построена γ -поверхность и доказан хрупкий тип развития трещины в NiAl и FeAl. Установлено, что FeAl имеет более высокие значения энергии и напряжения разрыва по сравнению с NiAl и плоскость (110) является предпочтительной плоскостью скола для обоих сплавов. Доказано, что отсутствие деформационной моды $\langle 111 \rangle$ для NiAl, приводящее к его низкой пластичности, обусловлено невозможностью расщепления $\langle 111 \rangle$ дислокаций из-за высокого значения энергии антифазной границы.
- Исследовано изменение электронной и кристаллической структур NiAl и FeAl при их легировании $3d$, $4d$, $5d$ -примесями; найдены позиции замещения, установлены корреляции между величиной энергии предпочтения и характеристиками твердорастворного упрочнения. Дан количественный анализ химической связи для двойных и легированных алюминидов; впервые проведены расчеты энергий разрыва и дефекта упаковки для тройных сплавов, предсказаны примеси, способные улучшить механические свойства.
- Впервые в рамках неэмпирического подхода исследована роль дислокаций несоответствия в декогезии композита NiAl/Mo. Рассчитана идеальная прочность межфазной границы с учетом упругих деформаций, возникающих из-за несовпадения параметров решетки матрицы и тугоплавкой фазы. Найдена структура и энергия дислокаций несоответствия для NiAl/Mo и показана их важная роль в ослаблении прочности межфазной границы в композитах с большим решеточным несоответствием.
- Исследован микроскопический механизм рениевого эффекта.

Установлена корреляция аномалий в концентрационной зависимости физических свойств для сплава Cr-Re с изменением топологии поверхности Ферми при 6% Re. Впервые рассчитаны энергии обобщенного дефекта упаковки для $\langle 111 \rangle \langle 110 \rangle$ в сплавах Mo и Mo-Re. Установлено, что изменение пайерлсовского барьера при легировании рением не является основным механизмом улучшения пластичности металлов Via группы при высоких концентрациях рения. На основе первопринципных расчетов предсказана возможность появления плотноупакованных дисперсных частиц со структурой A15 в сплавах молибдена и хрома с рением и установлена их роль в улучшении пластичности и прочности окк тугоплавких металлов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л., *Химия поверхности раздела титан-газ: эксперимент и теория*. - Екатеринбург: УрО РАН, 1999, 382с.
2. Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Novikov D.L., Gubanov V.A., The study of energy band structure and chemical bonding in yttrium carbide, yttrium and strontium dicarbides by LMTO and Xa-DV methods // *Phys.stat.sol.(b)*, 1988, V.149, P.175-186.
3. Жуков В.П., Медведева Н.И., Михайлов Г.Г., Губанов В.А., Электронная зонная структура и валентность итербия в YbC₂, YbN // *ФТТ*, 1988, Т.30, №7, С.2243-2245.
4. Медведева Н.И., Жуков В.П., Губанов В.А., Исследование электронной структуры и свойств карбида и дикарида иттрия методом ЛМТО // *Неорганические материалы*, 1989, Т.25, №6, С.1566-1671.
5. Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Gubanov V.A., The electronic band structure and non-empirical calculations of cohesive properties of refractory compounds // *Phys.stat.sol.(b)*, 1989, V.151, P. 407-440.
6. Жуков В.П., Шайкина О.И., Медведева Н.И., Неэмпирические расчеты стабильности карбидов и нитридов Ti, V, Cr // *Неорганические материалы*, 1989, Т.25, С.1140-1144.
7. Жуков В.П., Новиков Д.Л., Медведева Н.И., Губанов В.А., Электронная структура и химическая связь в карбидах иттрия и стронция // *Журн. струк. химии*, 1989, Т.30, №4, С.27-32.

8. Medvedeva N.I., Zhukov V.P., Khodos MJa, Gubanov V.A., The electronic structure and cohesive energy of HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 and SnO_2 crystals // *Phys.stat.sol.(b)*, 1990, V. 160, P.517-527.
9. Медведева Н.И., Жуков В.П., Губанов В.А., Электронная структура и свойства Bi_2O_3 // *ФТТ*, 1990, Т.32, №6, С. 1865-1867.
- Ю.Медведева Н.И., Туржевский С.А., Губанов В.А., Градиент электрического поля в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *ФММ*, 1991, Т.7, С.2-15.
11. Gubanov V.A, Medvedeva N.I., Electronic band structure and chemical bonding in the transition metal dioxides // *PhysicaB*, 1991, V.172,P.285-288;
12. Жуков В.П., Медведева Н.И., Швейкин Г.П., Электронная структура и химическая связь в оксоборидах титана // *Журн. физ. химии*, 1992, Т.28, №7, С. 1402-1407.
13. Жуков В.П., Медведева Н.И., Швейкин Г.П., О максимальной прочности химической связи в ряду тугоплавких соединений переходных металлов со структурой типа NaCl // *Журн. физ. химии*, 1993, Т.67, №9, С. 1802-1804.
14. Жуков В.П., Медведева Н.И., Швейкин Г.П., Закономерности изменения прочности химической связи в тугоплавких соединениях ниобия и ванадия // *Металлофизика*, 1992, Т.14, №5, С.30-36.
15. Medvedeva N.I., Turzhevskij S.A., Freeman A.J., Gubanov V.A., Electronic structure of Aurivillius phases I. Ideal Bi_2NBO_6 , stabilization under the fluorine substitutions, the role of oxygen vacancies // *Phys. Rev. B*, 1993, V.48, №21, P.16061-16067.
16. Medvedeva N.I., Gubanov V.A., The electronic structure, stability, defects in Aurivillius compounds // *Bull.Am.Phys.Soc*, 1994, V.39, P.94.
17. Ivanovskij A.L., Medvedeva N.I., Shveikin G.P., Electronic properties of solid solutions in Ti-Al-(N,C) systems // *Mendelev Comm.*, 1994, V.4, P. 176-178.
18. Yureva E.I., Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Gubanov V.A., The hyperfine interactions in high-temperature superconductors: theory and. experiment // *Phys.stat.sol.(a)*, 1994, V.146, P.557-586.
19. Медведева Н.И., Гертнер Ж.В., Красковская В.В., Ивановский А.Л., Электронные свойства 3c-SiC , содержащего структурные дефекты // *Неорган. материалы*, 1995, Т.31, №1, С.55-62.
20. Медведева Н.И., Жуков В.П., Новиков Д.Л., Губанов В.А. Электронная структура и химическая связь в $5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Журн. струк. химии*, 1995, Т.36, С.226-228.
21. Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Электронная структура твердых растворов $\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{C,N})_z$ // *Теср. иеорган. химия*, 1995, Т.40, С.1195-1197.
22. Ivanovskij A.L., Medvedeva N.I., Shveikin G.P., Electronic properties of Al, Si-containing solid solutions based on Bi-TiN , TiC determined by LMTO band structure calculations // *Phys.statsol.*, 1996, V.195, P. 195-208.
23. Medvedeva N.I., Zhukov V.P., Gubanov V.A., Novikov D.L., Klein B.M., Electronic structure and chemical bonding in $5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *J.Phys.Chem.Solids*, 1996, V.57.P.1243-1250.
24. Medvedeva N.I., Gubanov V.A., Электронная структура и свойства фаз Ауривиллиуса. // *Журн. струк. химии*, 1996, Т.37, № 3, С.471-478.

25. Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Влияние примесей и вакансий на электронные свойства метастабильных кубических фаз $TiSi_xN_y$ // Неорган, материалы, 1996, Т.32, №6, С.620-624.
26. Швейкин Г.П., Медведева Н.И., Ивановский Л.Л., Зонная структура твердых растворов $Ti_3Si_2(C,N)_2$ // Неорган, материалы, 1996, Т.32, №1, С.44-50.
27. Medvedeva N.I., Mryasov O.N., Gornostyrev Yu.N., Novikov D.L., Freeman A.J. First-principles total-energy calculations for planar shear and cleavage decohesion processes in B2-ordered NiAl and FeAl // Phys. Rev. B, 1996, V.54, P.13506-13514.
28. Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Электронное строение метастабильных кубических твердых растворов в системе Ti-Al-Si-C-N-O // Журн. неорган, химии, 1997, Т. 42, №5, С.789-799.
29. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Новиков Д.Л., Электронные свойства перовскита Ti_3AlN // ФТТ, 1997, Т.39, С.1035-1037.
30. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Борисов С.В., Медведева Н.И., Митрофанов Б.В., Ивановский А.Л., Швейкин Г.Л., Метастабильные твердые растворы $TiSiN(C,O)$: синтез, структура, стабильность. // Журн. неорган, химии, 1998, Т.43, №2, С.217-228.
31. Medvedeva N.I., Ivanovskij A.L., Novikov D.L., Freeman A.J., Electronic properties of Ti_3SiC_2 -based solid solutions // Phys. Rev. B, 1998, V.58, P. 16042-16049.
32. Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Электронная структура и химическая связь в гексагональных силикокарбидах титана, циркония и ванадия // Журн. неорган, химии, 1998, Т. 43, № 3, С.462-468.
33. Медведева Н.И., Фриккель Д.П., Кузнецов М.В., Ивановский А.Л., Электронная структура и свойства поверхности $Ti(0001)$ // ФММ, 1998, Т.86, №3, С.14-19.
34. Medvedeva N.I., Gornostyrev Yu.N., Mryasov O.N., Novikov D.L., Freeman A.J., First-principles calculations of site preference and size misfit for ternary additions in NiAl and FeAl alloys // Acta Mater., 1998, V.46, P.3433-3442.
35. Ivanovskij A.L., Medvedeva N.I., Quantum-chemical analysis of the chemical stability and cohesive properties of hexagonal TiB_2 , VB_2 , ZrB_2 and NbB_2 // Mendelev Commun, 1998, V.8, P.129-131.
36. Ivanovskij A.L., Medvedeva N.I., Skazkin A.I., Electron structure and atomic interactions in Ti_3InC // Functional materials, 1998, V.5, P.607-609.
37. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Швейкин Г.Л., Медведева Ю.Е., Никифоров А.Е., Первопринципные исследования стабильности и электронных свойств боридов металлов. 1. дибориды $3d-MeT\&uioB$ // Металлофизика и новейшие технологии, 1998, Т. 20, № 10, С.41-49.
38. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Первопринципный анализ стабильности кристаллической структуры RuB_2 // Доклады АН, 1998, Т.361, №5, С.642-647.
39. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Первопринципные исследования стабильности и - электронных свойств боридов металлов. 2. дибориды $4d-5d-MeTa\&uioB$ // Металлофизика и новейшие технологии, 1999, Т. 21, №12, С.19-33.
40. Ivanovskij A.L., Medvedeva N.I., Electronic structure, of hexagonal Ti_3AlC_2 and Ti_3AlN_2 // Mendelev Commun, 1999, V.9, P.36-38.

41. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Электронная структура и энергии межатомных взаимодействий в диборидах Тс, Re, Ru, Os // Журн. неорг. химии, 1999, Т. 44, №10, С.1717-1725.
42. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Сказкин А.Н., Швейкин Г.П., Зонная структура и химическая связь в антиперовскитах Ti_3AlC и Ti_3GaC // Журн. струк. химии, 1999, Т.44, №9, С. 1543-1549.
43. Gornostyrev Yu. N., Katsnelson M. I., Medvedeva N. I., Mryasov O. N., Freeman A. J., Peculiarities of defect structure and mechanical properties of indium: Results of ab initio electronic structure calculations // Phys. Rev. B, 2000, V 62, №12, P. 7802-7808.
44. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Межатомные взаимодействия и электронная структура гексагональных диборидов магния, алюминия и кремния // Журн. неорг. химии, 2000, Т.45, С.1355-1361.
45. Medvedeva N.I., Gornostyrev Y.N., Freeman A.J., Cleavage decohesion and shear process in ternary alloys and eutectics based on NiAl : first-principle total energy calculations // Bull.Am.Phys.Soc., 2000, P.218-219.
46. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Софронов А.А., Швейкин Г.П., Первопринципный анализ электронных свойств дикарбида титана // Доклады АН, 2000, Т.370, № 5, С.627-630.
47. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Софронов А.А., Электронная структура и химическая связь в дикарбиде титана с разупорядочением Cg димеров // Коорд. химия, 2001, Т.27, № 2, С.124-127.
48. Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Электронная структура нестехиометрических карбидов тантала и вольфрама // Журн. неорг. химии, 2001, Т.46, № 9, С.1401-1408.
49. Ivanovskii A. L., Medvedeva N. I. Effect of metal and carbon vacancies on the electronic structure of hexagonal WC and cubic TaC // Mendeleev Commun., 2001, V. 11, №1, P. 10-11.
50. Ивановский А.Л., Медведева Н.И. Электронная структура бинарных соединений с гексагональной структурой типа WC // Журн. неорг. химии, 2000, Т.45, С.1355-1361.
51. Медведева Н. И., Медведева Ю. Е., Ивановский А. Л., Зубков В. Г., Фриман А., Зонная структура сверхпроводящего MgB_2 и моделирование тройных систем на его основе // Письма в ЖЭТФ, 2001, Т.73. С.348-352.
52. Шеин И.-Р., Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Электронная структура нового сверхпроводника MgCNi_3 и родственных соединений // Письма в ЖЭТФ, 2001, Т.74, №2, С.122-127.
53. Медведева Н. И., Ивановский А. Л., Влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру гексагонального WC // ФТТ, 2001, Т.43, № 3, С.452-455.
54. Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L., Medvedeva J.E., Freeman A.J., Electronic structure of superconducting MgB_2 and related binary and ternary borides // Phys. Rev. B, 2001, V.64, P.020502-4(R).
55. Freeman A.J., Gornostyrev Yu.N., Mryasov O.N., Kontsevoi O.Y., Medvedeva N.I., "Bonding, energetics and mechanical properties of intermetallics", in Proceedings of

- the AFOSR Joint Metallic and Ceramic Materials Program Meeting (AFOSR, Arlington, 2001), P. 66-74.
56. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Окатов С.В., Влияние вакансий на электронное строение и межатомные взаимодействия в нитриде циркония // Неорган. материалы. 2001, Т.37, № 6, С.552-559.
 57. Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Ивановский А.Л., Электронная структура сверхпроводящего MgB_2 и слоистых трехкомпонентных фаз $\text{MgB}_{2-y}\text{N}_y$ и $\text{M}\&\text{BNj}$ // Доклады АН, 2001, Т.379, С.168-172.
 58. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Окатов С.В., Влияние примесей Al, Si, B, C на электронное строение и межатомные взаимодействия в нитриде циркония // Неорган. материалы, 2001, Т.37, № 6, С.708-715.
 59. Medvedeva N.I., Gornostyrev Y.N., Freeman A.J., First-principle investigation of the rhenium effect in Cr-based alloys // Bull.Am.Phys.Soc, 2001, P.252-253.
 60. Medvedeva N.I., Gornostyrev Y.N., Freeman A.J., Carbon stabilized $\text{Al}_5\text{Cr}_3\text{Re}$ precipitates and ductility enhancement of Cr-based alloys //Acta Mater., 2002, V.50, P.2471-2476.
 61. Freeman A.J., Gornostyrev Yu.N., Kontsevoi O.Yu., Medvedeva N.I., Maksyutov A.F., "Bonding, energetics and mechanical properties of intermetallics", in Proceedings of the AFOSR Joint Metallic and Ceramic Materials Program Meeting (AFOSR, Arlington, 2002), P. 99-107.
 62. Медведева Н.И., Эффект давления, на зонную структуру и Tc сверхпроводящего MgB_2 // Семинар СО РАН - УрО РАН, Новые неорганические материалы и химическая термодинамика, Тез.докл., Екатеринбург, 2002, С142.
 63. Medvedeva N.I., Ab-initio study of the impurity effects in NiAl: from electronic and crystal structure to mechanical properties // Международная конференция "Наука о материалах на рубеже веков - Фундаментальные проблемы материаловедения", Тез.докл., Киев, 2002, С.121-122.
 64. Ивановский А.Л. Медведева Н.И., Зубков В.Г., Бамбуров В.Г., Синтез, физико-химические свойства сверхпроводящего MgB_2 и родственных фаз (ОБЗОР) // Журн.неорг. химии, 2002, Т.47, № 4, С.661-675.
 65. Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L., Medvedeva J.E., Freeman A.J., Novikov D.L., Electric field gradients in s-,p-,d-metal borides and the effect of pressure on the band structure and Tc in MgB_2 // Phys.Rev.B, 2002, V. 65, P.052501-4 pages.
 66. Medvedeva N.I., Medvedeva J.E., Freeman A.J., Magnetic, structural and mechanical properties of Cr and Cr-Re alloys // Bull.Am.Phys.Soc., 2002, P.1020-1021.
 67. Шеин И.Р., Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Зонная структура сверхпроводящего MgB_2 и изоструктурных соединений CaGa_2 , AgB_2 , AuB_2 , ZrBe_2 , HfFe_2 //ФТТ, 2001, Т.43, № 12, С2213-2218.
 68. Медведева Н.И., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л., Примеси титана, ванадия и никеля в 3С-SiC: электронная структура и эффекты релаксации // Физика и техника полупроводников, 2002, Т.36, № 7, С.805-808.
 69. Шеин И.Р., Ивановская В.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Электронные свойства новых сверхпроводников $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ в кристаллическом и нанотубулярном состояниях // Письма в ЖЭТФ, 2002, Т.76, № 3, С.223-228.

70. Medvedeva N.I., Medvedeva J.E., Ivanovskii A.L., First principle study of the electronic structure and chemical stability of 3d, 4d, 5d transition metal diborides and superconductivity in MgB₂ // 14* International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, S-Petersburg, 2002, P.8.
71. Ивановский А.Л., Медведева Н.И., Шеин И.Р.; Новые сверхпроводники на основе MgB₂ и родственных соединений: синтез, свойства, моделирование // Научная конференция по неорганической химии и радиохимии, Тез.докл.-Москва, МГУ, 2002, С.50.
72. Шеин И.Р., Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Влияние металлических вакансий на зонную структуру диборидов Nb, Zr и Y // ФТТ, 2003, Т.45, № 9, С.1541-1544.
73. Shein I.R.; Medvedeva N.I., Ivanovskii - A.L., The band¹ structures of new superconducting AlB₂-like ternary silicides M(Alo.sSio⁵2l M(Gao.sSio^{^b}, where M=Ca, Sr and Ba. // J.Phys.- Condens Matter., 2003, V. 15, L541-L545.
74. Medvedeva N.I., Gornostyrev Y.N., Freeman A.J., Structural properties, electronic structure, Fermi surface, and mechanical behavior of bcc Cr-Re alloys // Phys. Rev. B, 2003, V.67, P. 134204- 6 pages.

Отпечатано на ризографе «АСМ Электроника»,
тираж 100 экз., объем 2 печл., формат 60x84 1/16.
Г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,!

РНБ Русский фонд

2004-4

19246