

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Бориды переходных металлов известны своими исключительными механическими свойствами, включая высокую твёрдость и термическую стабильность. Используя теорию функционала плотности в сочетании с эволюционным предсказанием кристаллических структур, мы систематически исследуем термодинамическую стабильность и механическое поведение боридов марганца при давлениях до 200 ГПа. Наши расчёты идентифицируют восемь стабильных фаз в системе Mn–B (Mn₃B₄, Mn₂B₃, MnB₂, MnB₃, MnB₄ и MnB₆), демонстрирующих различные структурные переходы и магнитное упорядочение при изменении давления. Расчёты фононных спектров и упругих констант подтверждают динамическую и механическую стабильность этих фаз в соответствующих диапазонах давлений. Впервые мы строим комплексные фазовые диаграммы давление–температура, выясняя роль энергии нулевых колебаний и температуры в фазовой стабильности. Кроме того, расчёты механических свойств показали, что шесть боридов марганца (а именно Mn₂B–Fddd, MnB–Pnma, Mn₃B₄–C2/m, MnB₃–C2/m, MnB₄–P21/c и MnB₆–P6m2) могут быть отнесены к классу твёрдых материалов, что делает их перспективными кандидатами для высокопрочных применений.

2. Тема работы

Первопринципное исследование соединений Mn–B при высоких давлениях: термодинамическая стабильность и механические свойства

3. Состав коллектива

1. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
2. Беккер Татьяна Борисовна, Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, в.н.с.
3. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
4. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
5. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; аспирант, м.н.с.
6. Фазылбекова Дарина Эльнуровна; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, инженер

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Провести предсказания стабильных соединений и их структур в системе Mn–B, оценить их динамическую, механическую и термодинамическую стабильность, а также рассмотреть механические свойства термодинамически стабильных структур.

4.2. Современное состояние проблемы

Бориды переходных металлов продолжают вызывать значительный исследовательский интерес благодаря своим исключительным физическим и химическим характеристикам, включая сверхпроводимость, магнитное поведение, высокую твёрдость и стабильность при сверхвысоких температурах [1–6]. Структурный дизайн твёрдых боридов переходных металлов повышает их сопротивление деформации сдвига за счёт включения ковалентных связей в каркас из трудносжимаемых металлических элементов [7,8]. Бор, будучи лёгким и прочносвязанным элементом, способствует формированию прочной сети ковалентных связей в бориде переходных металлов [9]. Последние достижения привели к успешному предсказанию и синтезу нескольких боридов, которые были предложены в качестве сверхтвёрдых материалов благодаря высокой плотности валентных электронов и прочным ковалентным связям [10,11], включая OsB₂ [12], ReB₂ [2], CrB₄ [13], WB₄ [14], WB₅ [5,15], ZrB₁₂ [16], YB₆ [17], ScB₃ [18], ScB₆ [18] и FeB₄ [19]. Значения твёрдости большинства из этих боридов были оценены/измерены как > 40 ГПа, что значительно превышает твёрдость обычных промышленных материалов, включая цементированный карбид вольфрама (WC ~ 20 ГПа) [20] и карбид кремния (муассанит, 22 ГПа) [21], что дополнительно стимулирует исследования этого класса материалов.

В сочетании с электронодефицитным бором они образуют фазы на основе бора, которые проявляют специфические свойства превосходных многофункциональных материалов, такие как высокая температура плавления, высокая механическая прочность и износостойкость. До недавнего времени считалось, что система Mn–B содержит пять стабильных кристаллических фаз [22]: Mn₂B [23–25], MnB [23, 26], Mn₃B₄ [23, 27], MnB₂ [28] и MnB₄ [29]. Mn₂B кристаллизуется в двух возможных структурах: тетрагональной с пространственной группой I4/mcm (тип CuAl₂) [23] и орторомбической с пространственной группой Fddd [25]. Обе фазы образуются непосредственно из дуговых расплавов, и никаких превращений между ними не наблюдалось, несмотря на обширные термические обработки [25]. MnB имеет две стабильные модификации, а именно Pnma

(тип FeB) и Cmcm (тип CrB) [23, 30]. В экспериментах Mn₃B₄ и MnB₂ наблюдаются в структурах Immm и P6₃/mmm (тип AlB₂) соответственно [23, 27, 28, 31]. На основе расчётов в рамках теории функционала плотности Айдын и Шимшек [32] показали, что MnB₂-P6₃/mmc (тип ReB₂) имеет более низкую энергию, чем экспериментально известный MnB₂-P6₃/mmm, и обладает высокой твёрдостью 43,9 ГПа (то есть был предложен в качестве сверхтвёрдого материала).

Впоследствии Фань с соавторами [33] выполнили расчёты решёточной динамики и показали, что MnB₂ типа ReB₂ является низкотемпературной модификацией, тогда как MnB₂ типа AlB₂ — высокотемпературной. Они заключили, что MnB₂ типа ReB₂ может быть синтезирован только ниже 1020 К при атмосферном давлении. К сожалению, несмотря на значительные усилия, MnB₂ типа ReB₂ до сих пор не был успешно синтезирован. Совсем недавно, на уровне DFT с использованием эволюционных алгоритмов предсказания кристаллических структур, Нью с соавторами [34] установили, что экспериментально известные соединения Mn₃B₄ и MnB₂ являются метастабильными при нормальных условиях. Кроме того, они предсказали новое стабильное соединение MnB₃ со структурой C2/m и показали, что MnB₄ кристаллизуется в структуре P2₁/c, а не в ранее предложенной экспериментально C2/m [29]. В том же году независимо друг от друга Кнаппшнайдер с соавторами [35] и Гоу с соавторами [36] синтезировали монокристаллы MnB₄, точно решили структуру и показали, что тетраборат марганца кристаллизуется в структуре P2₁/c. Используя технику камеры с алмазными наковальнями, Сян с соавторами [37] продемонстрировали, что MnB₄ сохраняет структуру при атмосферном давлении (MnB₄-P2₁/c) вплоть до 158 ГПа — максимального давления, исследованного в работе. Сюй с соавторами [38] выполнили эволюционные расчёты с переменной ячейкой в диапазоне давлений 0–60 ГПа и обнаружили стабильную модификацию MnB₂ с пространственной группой Immm при 50 ГПа. Согласно результатам, в дополнение к MnB₂-Immm, при 50 ГПа также стабильны Mn₂B-I4/mcm, MnB-Pnma и MnB₄-P2₁/c. Однако при атмосферном давлении результат, полученный Сюем с соавторами [38], отличается от результата Нью с соавторами [34] тем, что низкоэнтропийной модификацией Mn₂B является I4/mcm, а не Fddd. Ма с соавторами [39] синтезировали Mn₂B-I4/mcm с помощью твердофазной реакции при высоком давлении и высокой температуре (5 ГПа и 1900 К) и измерили асимптотическую твёрдость по Виккерсу, которая составила 14,1 ГПа.

На основе алгоритмов оптимизации роом частиц (код CALYPSO) Юань с соавторами [40] провели поиск стабильных боридов марганца в широком диапазоне давлений 0–200 ГПа и обнаружили семь стабильных стехиометрий: пять ранее известных

— Mn_2B , MnB , MnB_2 , MnB_3 и MnB_4 , а также два новых — Mn_3B_4 и MnB_6 . Согласно их результатам, Mn_2B и MnB стабильны во всём рассмотренном диапазоне давлений 0–200 ГПа. Mn_2B не претерпевает фазовых переходов вплоть до 200 ГПа и имеет структуру $I4/mcm$, тогда как MnB испытывает фазовый переход из Pnma в Cmcm при 53 ГПа. Mn_3B_4 становится стабильным при 41 ГПа в форме структуры C2/m , а выше 109 ГПа разлагается на $\text{MnB} + \text{MnB}_2$. MnB_2 стабилизируется выше 68 ГПа и имеет структуру Pnma . При 137 ГПа MnB_2 претерпевает фазовый переход из Pnma в Imma . Структура Imma остаётся стабильной по крайней мере до 200 ГПа. MnB_3 стабилен в диапазоне давлений 0–4 ГПа и имеет структуру C2/m . MnB_4 остаётся стабильным от атмосферного давления до 145 ГПа в форме структуры $\text{P2}_1/\text{c}$, а выше этого давления разлагается на $\text{MnB}_2 + \text{MnB}_6$. Ранее неизвестное соединение MnB_6 стабилизируется выше 127 ГПа, остаётся стабильным по крайней мере до 200 ГПа и имеет структуру P-62m . Позже Сюй с соавторами [41] подтвердили существование Mn_2B_3 в системе Mn-B при высоких давлениях. Этот борид марганца ранее никогда не сообщался. Они показали, что Mn_2B_3 имеет структуры Cmcm , C2/m и C2/c в диапазонах давлений 0–28 ГПа, 28–80 ГПа и > 80 ГПа соответственно. Однако авторы лишь демонстрируют стабильность Mn_2B_3 относительно разложения на соседние бориды при 200 ГПа и не определяют пределы стабильности по давлению. Стоит отметить, что в некоторых из упомянутых теоретических исследований не учитывались различные магнитные состояния. Кроме того, во всех доступных теоретических исследованиях боридов марганца не рассматривалось влияние температуры на фазовые соотношения. Таким образом, несмотря на обширную историю исследований, некоторые фундаментальные вопросы, касающиеся структурной стабильности и механического поведения боридов марганца, остаются нерешёнными, что требует дальнейшего изучения этих боридов с различными стехиометриями Mn-B .

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Все расчёты были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT), реализованной в коде VASP 5.4.4 [42, 43]. Эффекты обменно-корреляционного взаимодействия учитывались в приближении обобщённого градиента с использованием схемы Пердью–Бурке–Эрнцерхофа [44]. Электрон-ионное взаимодействие описывалось с помощью метода проекционных присоединённых волн (PAW) со следующими конфигурациями валентных электронов атомов: $3d^6 4s^1$ для Mn и $2s^2 2p^1$ для B.

Поиск стабильных структур боридов марганца выполнялся с использованием эволюционных алгоритмов, реализованных в коде USPEX [45–47]. Расчёты по предсказанию кристаллических структур проводились в режиме переменного состава для

ячеек, содержащих до 40 атомов, при давлениях 0, 50, 100, 150 и 200 ГПа. Размер первого поколения в расчётах USPEX составлял 150 структур. После релаксации отбирались 50% структур с наименьшей энтальпией, которые использовались в качестве основы для генерации последующего поколения. Новое поколение создавалось со следующим распределением: 35% структур получались через наследственность, 20% — через атомную мутацию, 10% — через перестановку решётки, а оставшиеся 35% генерировались случайным образом. Для расчётов по предсказанию кристаллических структур применялись настройки среднего качества, включая энергию обрезания 450 эВ, плотность k-сетки Монкхорста–Пака [48] $2\pi \times 0,07 \text{ \AA}$ и электронное размытие по методу Метфесселя–Пэкстона [49] с параметром $\sigma = 0,2 \text{ эВ}$. Учитывая сильный магнитный характер марганца, предсказания структур выполнялись с включённой спиновой поляризацией в стандартном режиме (ISPIN = 2). После завершения расчётов USPEX наиболее перспективные предсказанные структуры были отобраны и дополнительно оптимизированы при различных давлениях с использованием настроек высокого качества: энергия обрезания 700 эВ, плотность k-сетки $2\pi \times 0,03 \text{ \AA}$ и $\sigma = 0,1 \text{ эВ}$. Оптимизация структур выполнялась путём релаксации структурных параметров и атомных координат с использованием алгоритма сопряжённых градиентов с максимальными допусками по энергии $1,0 \times 10^{-7} \text{ эВ}$ и по напряжению 0,01 ГПа. Силы между атомами минимизировались до 0,005 эВ/Å. На этапе локальной оптимизации в VASP рассматривались различные начальные магнитные конфигурации (ферромагнитная, антиферромагнитная и немагнитная) для определения основного магнитного состояния при каждом давлении.

Для учёта температурного эффекта и построения P–T фазовых диаграмм использовался метод решёточной динамики в рамках квазигармонического приближения. Фононные расчёты выполнялись с использованием метода конечных смещений и подхода суперъячеек, которые реализованы в программе Phonopy [50], с суперъячейками размером $2 \times 2 \times 2$. В этом случае энергия обрезания была увеличена до 800 эВ. Расчёт зависимости энергии Гиббса от температуры проводился согласно методологии, описанной в предыдущей работе [51]. Высокосимметричный путь для расчёта фононной зонной структуры был сгенерирован с помощью инструмента VASPKIT [52].

Для изучения механических свойств предсказанных боридов рассчитывались тензоры статических упругих жёсткостей (C_{ij}) на основе соотношения между напряжением (σ) и деформацией (ϵ): $\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j$. Упругие модули, а именно коэффициент Пуассона (ν), модули объёмного сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E), рассчитывались с использованием усреднения по Фойгту–Рейссу–Хиллу [53, 54]. Направленная зависимость упругих модулей (упругая анизотропия) оценивалась с помощью кода ElasticPOST [55].

Для исследования твёрдости по Виккерсу (HV) использовались эмпирические модели Чена [56] и Тиана [57].

4.4. Полученные результаты

Предсказание кристаллических структур

На рис. 1 представлены рассчитанные выпуклые диаграммы стабильности при различных давлениях. Мы выявили два стабильных соединения на богатой марганцем стороне бинарной системы: Mn_2B и MnB . Оба борида остаются стабильными во всём рассмотренном диапазоне давлений. При атмосферном давлении Mn_2B принимает структуру Fddd в антиферромагнитном состоянии (рис. 2а). При 10 ГПа он переходит в немагнитное состояние и остаётся стабильным вплоть до 100 ГПа. Выше 100 ГПа Mn_2B -Fddd превращается в Mn_2B -I4/mcm, который стабилен в немагнитном состоянии по крайней мере до 200 ГПа. Для MnB стабильной фазой при атмосферном давлении является MnB -Pnma (тип FeB) с ферромагнитным упорядочением (рис. 2б). При 49 ГПа MnB -Pnma превращается в ферромагнитный MnB -Cmcm (тип CrB). При дальнейшем сжатии до 168 ГПа MnB -Cmcm претерпевает переход из ферромагнитного в немагнитное состояние.

На обогащенной бором части системы были предсказаны шесть стабильных соединений: Mn_3B_4 , Mn_2B_3 , MnB_2 , MnB_3 , MnB_4 и MnB_6 (рис. 1). Наши расчёты показывают, что Mn_3B_4 стабилизируется в моноклинной структуре C2/m выше 41 ГПа, становясь энергетически выгодным по отношению к смеси $8/3\text{MnB} + 1/3\text{MnB}_4$ (рис. 3а). Однако эта фаза становится нестабильной выше 100 ГПа, разлагаясь на $\text{MnB} + \text{Mn}_2\text{B}_3$. Расчёты с учётом спиновой поляризации показывают, что Mn_3B_4 -C2/m принимает немагнитное основное состояние на всём протяжении своей области стабильности (41–100 ГПа). Mn_2B_3 становится стабильным выше 97 ГПа по отношению к изохимической смеси $1/2\text{Mn}_3\text{B}_4 + 1/2\text{MnB}_2$ и имеет моноклинную структуру C2/c (рис. 3б). Mn_2B_3 -C2/c остаётся стабильным по крайней мере до 200 ГПа и принимает немагнитное основное состояние. Наши расчёты подтверждают, что диборид марганца MnB_2 принимает структуру типа ReB_2 (P63/mmc), как сообщалось ранее [32–34]. Однако энтальпийный анализ показывает, что при атмосферном давлении MnB_2 нестабилен относительно разложения на смеси $2/3\text{MnB} + 1/3\text{MnB}_4$ или $1/4\text{Mn}_3\text{B}_4 + 1/4\text{MnB}_4$. Соединение становится термодинамически стабильным только выше 66 ГПа, где оно стабилизируется в орторомбической структуре Pnma с антиферромагнитным упорядочением (рис. 3с). При 150 ГПа происходит дальнейший структурный переход в немагнитную фазу Imma, которая остаётся стабильной по крайней мере до 200 ГПа. Также стоит отметить, что

наши расчёты структурной оптимизации выявляют важную взаимосвязь между полиморфами MnB_2 Pnma и Imma . Выше 180 ГПа смещения атомов в процессе оптимизации MnB_2 - Pnma спонтанно повышают симметрию от Pnma до Imma . Это поведение демонстрирует, что две структуры тесно связаны; фазовый переход является сместительным, включающим согласованные сдвиги атомов, а не разрыв связей; и барьер превращения между этими полиморфами, вероятно, мал.

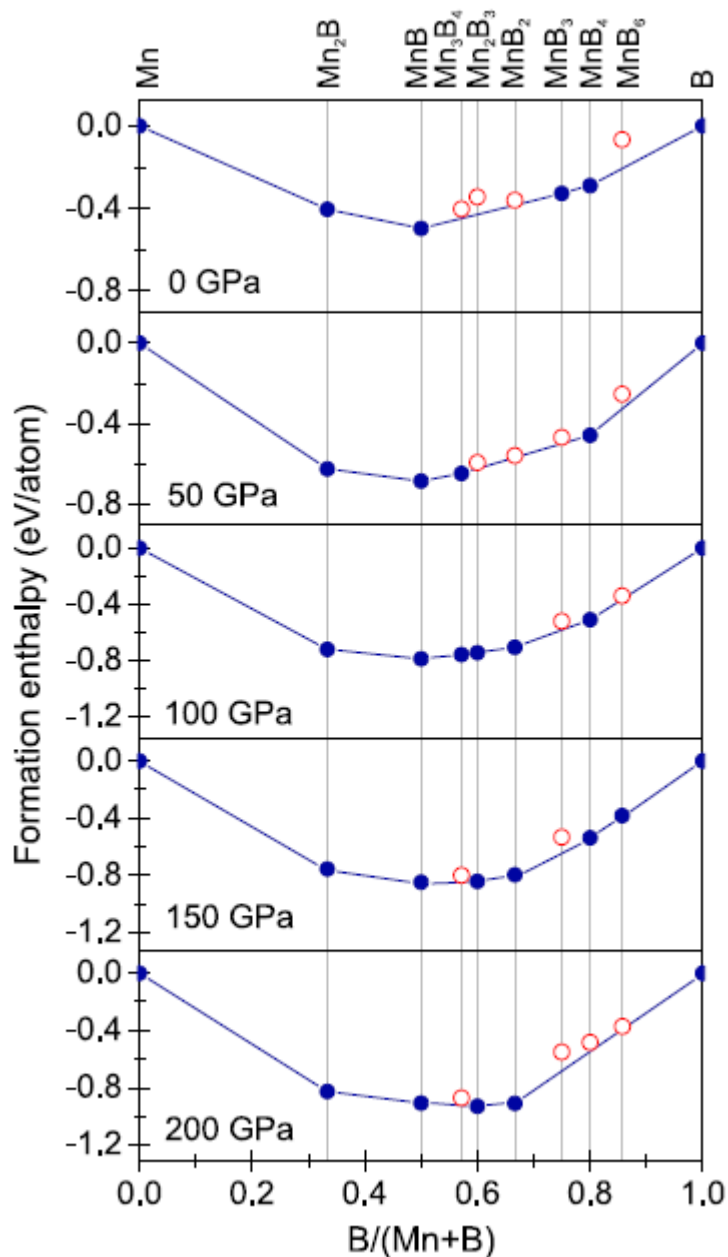


Рис. 1. Диаграммы выпуклых оболочек системы Mn-B при различных давлениях и нулевой температуре. Залитые символы обозначают стабильные структуры, незалитые — метастабильные структуры.

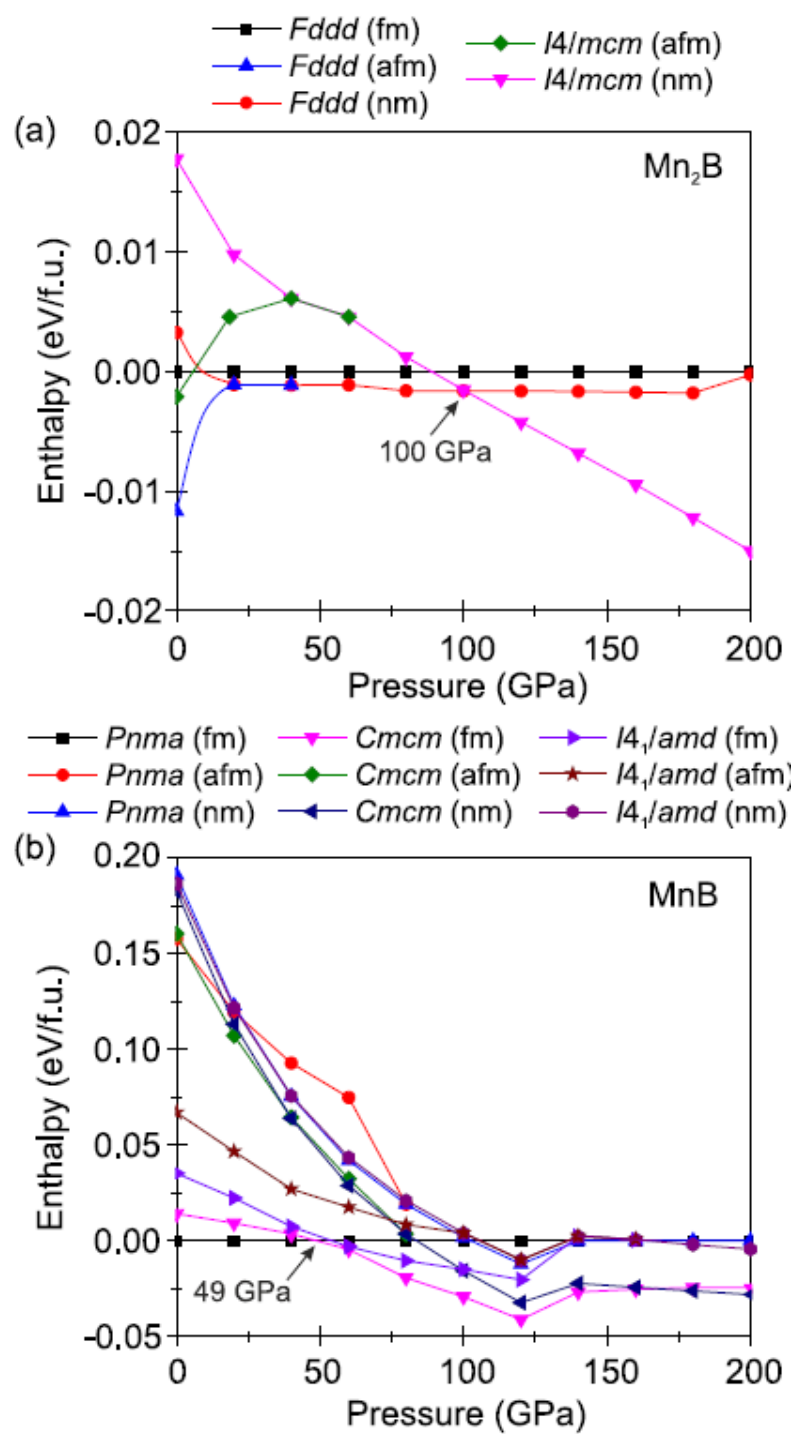


Рис. 2. Рассчитанные относительные энтальпии (а) Mn_2B и (б) MnB в диапазоне давлений 0–200 ГПа при нулевой температуре.

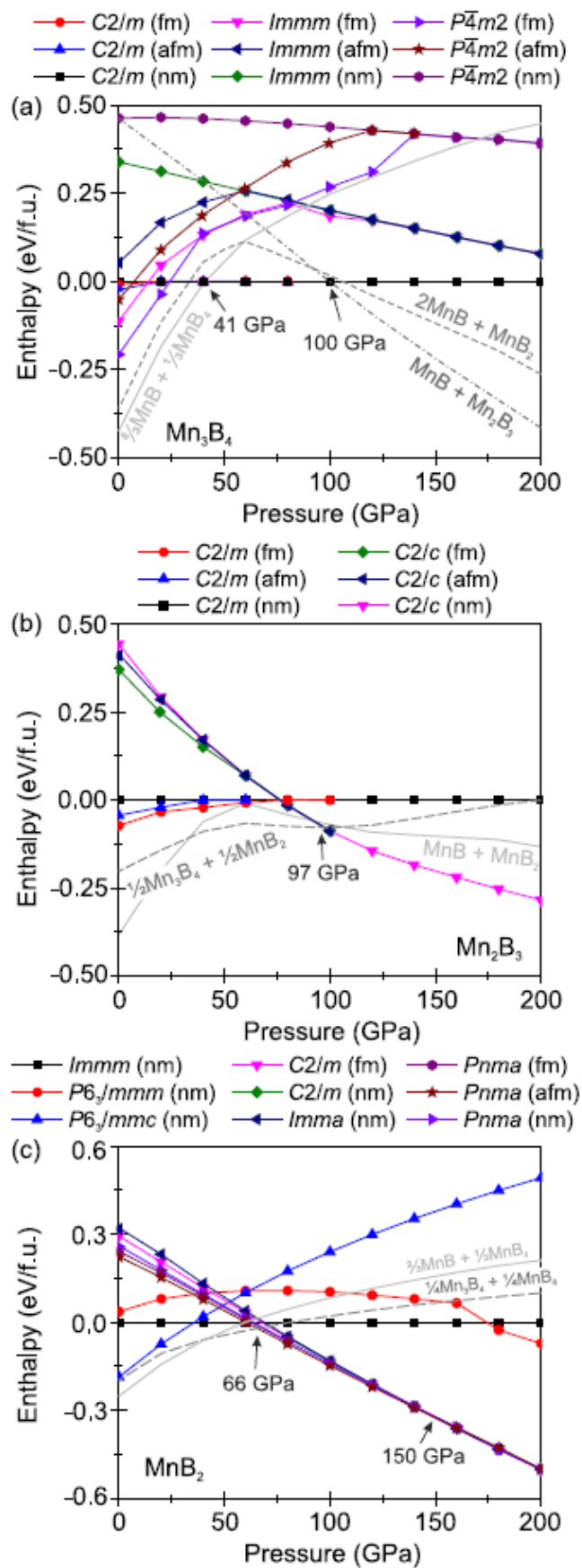


Рис. 3. Рассчитанные относительные энтальпии (а) Mn_3B_4 и (б) Mn_2B_3 в диапазоне давлений 0–200 ГПа при нулевой температуре.

MnB3 стабилен при атмосферном давлении в форме моноклинной структуры $C2/m$ в немагнитном состоянии (рис. 4а). При 140 ГПа структура с той же симметрией, обозначенная как $C2/m-II$, становится энергетически более выгодной, чем $MnB3-C2/m$. Однако она метастабильна, поскольку при учёте реакций разложения $MnB3 \rightarrow 1/3MnB + 2/3MnB4$ и $MnB3 \rightarrow 1/2MnB2 + 1/2MnB4$ становится ясно, что $MnB3$ стабилен в относительно узком диапазоне давлений 0–4 ГПа, а выше 4 ГПа он разлагается на $1/2MnB2 + 1/2MnB4$ (рис. 4а). При атмосферном давлении $MnB4$ термодинамически стабилен в немагнитной структуре $P21/c$, что согласуется с предыдущими экспериментальными [35, 36] и теоретическими [34, 40] исследованиями. Наши расчёты показывают, что эта фаза остаётся стабильной вплоть до 159 ГПа без структурных переходов, а выше этого давления разлагается на $MnB2 + 2B$ (рис. 4b). Наиболее богатый бором борид марганца $MnB6$ стабилизируется по отношению к изохимической смеси $MnB4 + 2B$ при 128 ГПа (рис. 4с). $MnB6$ имеет немагнитную гексагональную структуру $P-6m2$ и остаётся стабильным вплоть до 198 ГПа. Выше этого давления $MnB6$ разлагается на $MnB2 + 4B$.

Резюмируя вышеприведённые результаты, мы построили полную фазовую диаграмму состав–давление для системы Mn–B вплоть до 200 ГПа (рис. 5). Эта диаграмма систематически отображает все стабильные фазы, их структурные характеристики и области стабильности во всём диапазоне давлений. Следует отметить, что эти результаты были получены без учёта вклада энергии нулевых колебаний (ZPE).

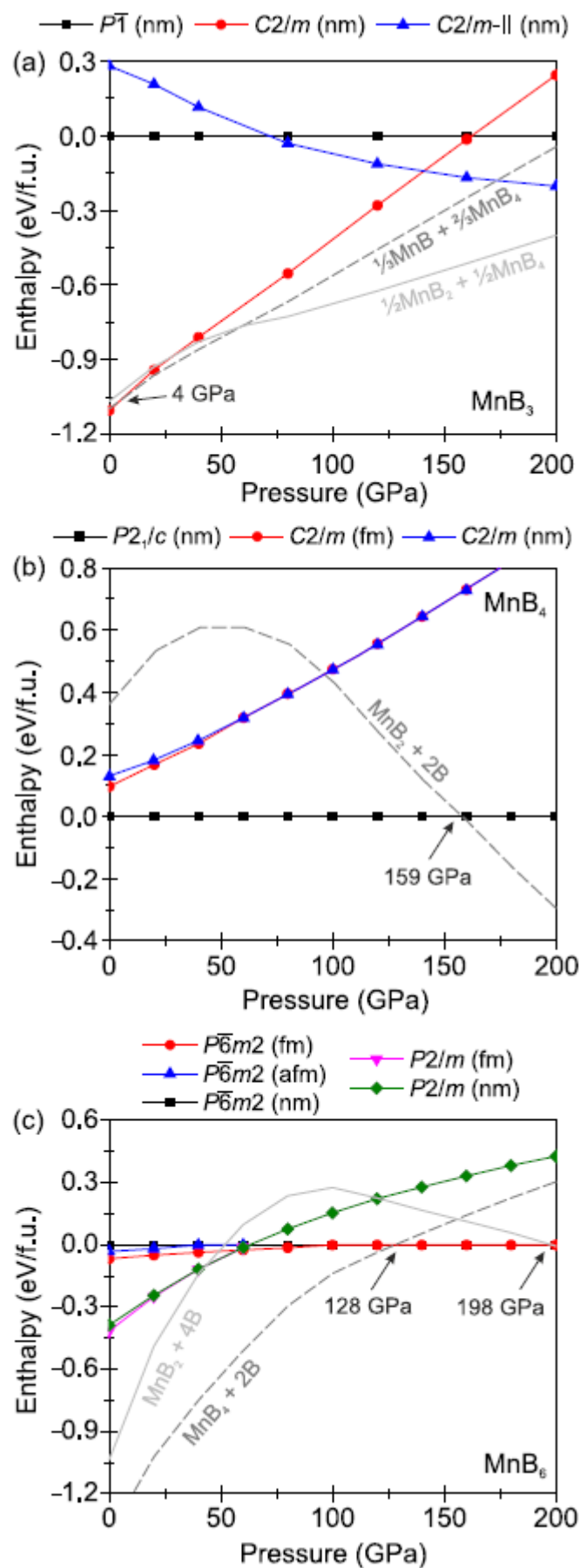


Рис. 4. Рассчитанные относительные энтальпии (a) MnB_3 , (b) MnB_4 и (c) MnB_6 в диапазоне давлений 0–200 ГПа при нулевой температуре.

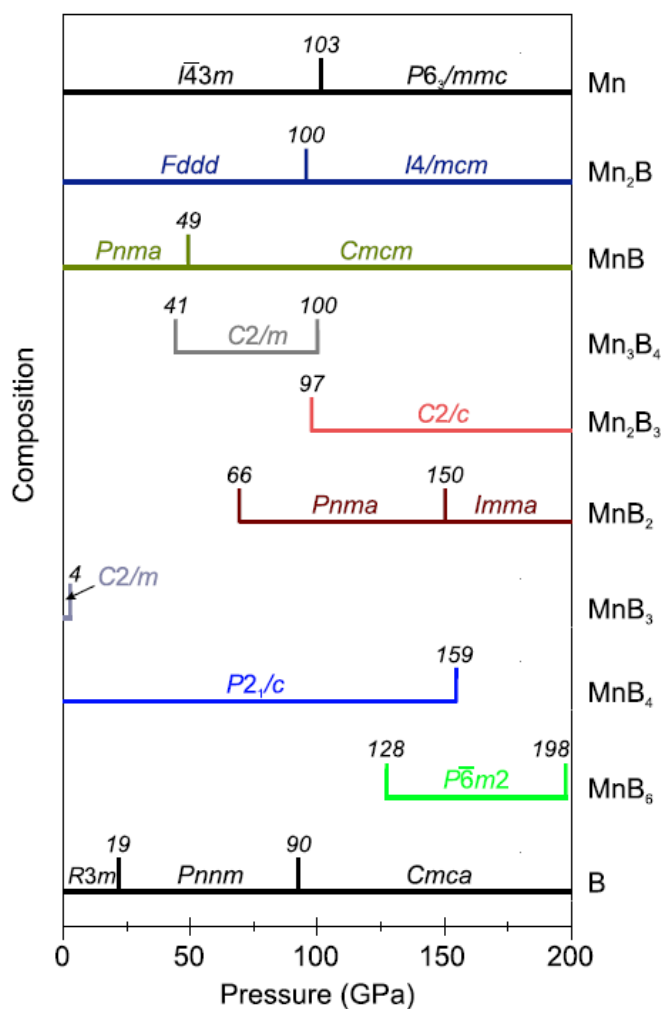


Рис. 5. Предсказанная диаграмма состав–давление для системы Mn–B при нулевой температуре (без учёта ZPE).

P–T фазовые диаграммы

Чтобы учесть ZPE и оценить влияние температуры на давления фазовых переходов в боридах марганца, мы сначала установили их динамическую стабильность с помощью фононных расчётов. Отсутствие мнимых частот в вычисленных спектрах (рис. S1) подтверждает, что все рассматриваемые фазы динамически стабильны в соответствующих диапазонах давлений их стабильности. Эта проверка позволяет применить квазигармоническое приближение (QHA) для определения зависящих от температуры энергий Гиббса и точного количественного определения P–T границ фазовых переходов.

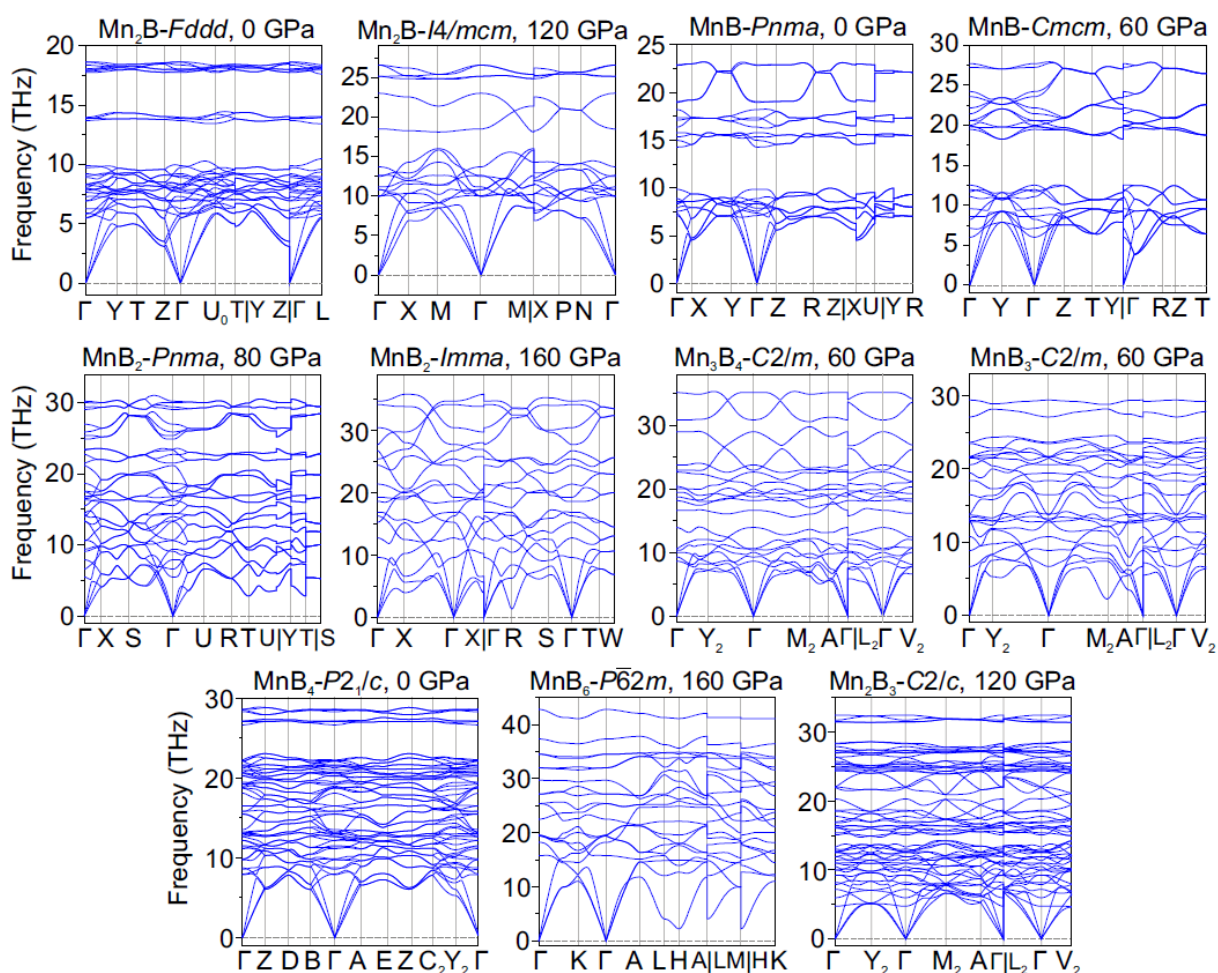


Рис. S1. Рассчитанные фононные спектры рассматриваемых боридов марганца

Используя рассчитанные зависимости от температуры энергии Гиббса, мы построили Р–Т фазовые диаграммы для стабильных боридов марганца (рис. 6). Для Mn_2B давление перехода $\text{Fddd} \rightarrow \text{I4/mcm}$ снижается со 100 до 98 ГПа при учёте вклада ZPE. Рассчитанная граница $\text{Fddd} \rightarrow \text{I4/mcm}$ имеет положительный наклон Клапейрона, равный +6,5 МПа/К (рис. 6а). Примечательно, что разность энергий Гиббса между I4/mcm и Fddd мала и не превышает 15 мэВ/ф.е. во всём температурном диапазоне 0–2000 К (рис. S4а). Эта малая величина ΔG указывает на возможность существования обоих полиморфов в рассматриваемом диапазоне давлений. Этот результат согласуется с экспериментальными исследованиями [23, 25, 71], в которых оба полиморфа встречаются при одинаковых условиях атмосферного и/или высокого давления. Для MnB учёт поправки ZPE снижает давление перехода $\text{Pnma} \rightarrow \text{Cmcm}$ до 48 ГПа (рис. 6б). Р–Т граница фазового перехода имеет положительный наклон Клапейрона +5,5 МПа/К. Как и в случае Mn_2B , ΔG между MnB-Pnma и MnB-Cmcm не превышает 15 мэВ/ф.е. при 0–2000 К, что, вероятнее всего, указывает на потенциально лёгкое взаимопревращение фаз в экспериментальных условиях или на возможное сосуществование обоих полиморфов.

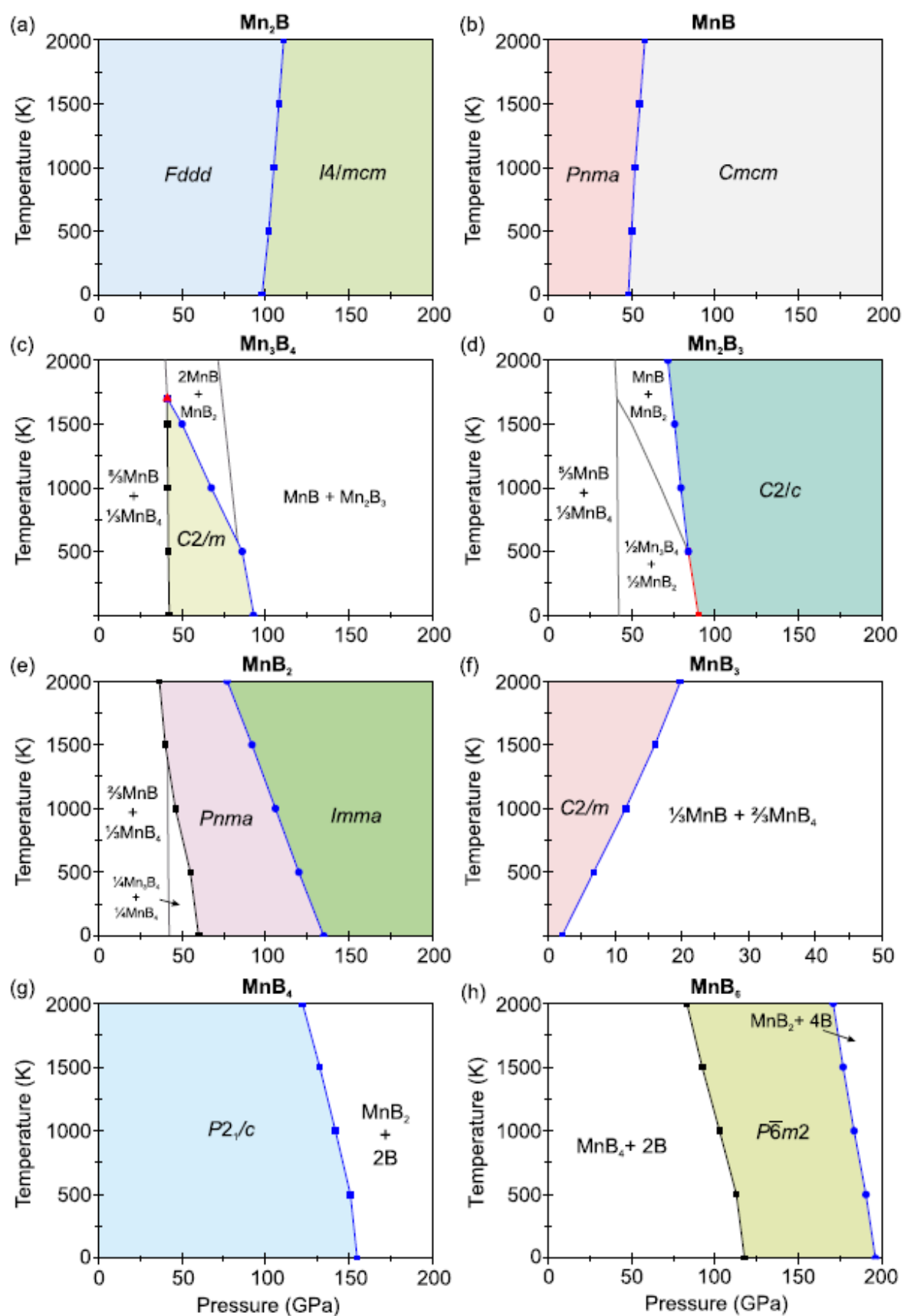


Рис. 6. Рассчитанные P–T фазовые диаграммы для (a) Mn_2B , (b) MnB , (c) Mn_3B_4 , (d) Mn_2B_3 , (e) MnB_2 , (f) MnB_3 , (g) MnB_4 и (h) MnB_6 .

Согласно нашим результатам QHA, Mn_3B_4 образуется выше 42 ГПа по реакции $\text{Mn}_3\text{B}_4 \rightarrow 8/3\text{MnB} + 1/3\text{MnB}_4$ (рис. 6с). Давление образования Mn_3B_4 остаётся практически независимым от температуры. В диапазоне давлений 42–84 ГПа $\text{Mn}_3\text{B}_4\text{-C2/m}$ при нагревании разлагается на $2\text{MnB} + \text{MnB}_2$. Граница реакции разложения $\text{Mn}_3\text{B}_4 \rightarrow 2\text{MnB} + \text{MnB}_2$ имеет отрицательный наклон Клапейрона, равный -40 МПа/К. С учётом вклада ZPE при 0 К верхний предел стабильности $\text{Mn}_3\text{B}_4\text{-C2/m}$ по давлению снижается со 100 до 93 ГПа. Выше этого давления $\text{Mn}_3\text{B}_4\text{-C2/m}$ разлагается на $\text{MnB} + \text{Mn}_2\text{B}_3$. Давление разложения уменьшается с ростом температуры, и граница реакции разложения $\text{Mn}_3\text{B}_4 \rightarrow \text{MnB} + \text{Mn}_2\text{B}_3$ имеет отрицательный наклон -13 МПа/К. $\text{Mn}_2\text{B}_3\text{-C2/c}$ стабилизируется выше 71–90 ГПа относительно двух возможных реакций разложения: $\text{Mn}_2\text{B}_3 \rightarrow 1/2\text{Mn}_3\text{B}_4 + 1/2\text{MnB}_2$ ниже 500 К и $\text{Mn}_2\text{B}_3 \rightarrow \text{MnB} + \text{MnB}_2$ выше 500 К (рис. 6d). Обе Р–Т границы — для низкотемпературной и высокотемпературной реакций — имеют отрицательный наклон -12 и -8 МПа/К соответственно. $\text{Mn}_2\text{B}_3\text{-C2/c}$ остаётся стабильным по крайней мере до 200 ГПа во всём рассмотренном температурном диапазоне.

С учётом вклада ZPE диборид марганца $\text{MnB}_2\text{-Pnma}$ образуется выше 60 ГПа при 0 К по реакции образования $1/4\text{Mn}_3\text{B}_4 + 1/4\text{MnB}_4 \rightarrow \text{MnB}_2$ (рис. 6е). Давление образования снижается с ростом температуры и при 1380 К достигает 41 ГПа. Выше 1380 К реализуется другая реакция образования, а именно $2/3\text{MnB} + 1/3\text{MnB}_4 \rightarrow \text{MnB}_2$. Обе реакции образования — низкотемпературная и высокотемпературная — имеют Р–Т границы с отрицательными наклонами Клапейрона -18 и -7 МПа/К соответственно. Граница фазового перехода от $\text{MnB}_2\text{-Pnma}$ к Imma находится в диапазоне 77–135 ГПа и 0–2000 К и имеет отрицательный наклон -28 МПа/К. $\text{MnB}_2\text{-Imma}$, в свою очередь, остаётся стабильным по крайней мере до 200 ГПа во всём температурном диапазоне. $\text{MnB}_3\text{-C2/m}$ термодинамически стабилен ниже 2 ГПа при 0 К, а выше этого давления разлагается на $1/3\text{MnB} + 2/3\text{MnB}_4$ (рис. 6f). Давление разложения увеличивается с ростом температуры и при 2000 К достигает 20 ГПа. Наклон Клапейрона Р–Т границы реакции разложения положителен и равен $+9$ МПа/К. $\text{MnB}_4\text{-P21/c}$ термодинамически стабилен в широком диапазоне давлений и температур (рис. 6g). Он разлагается на $\text{MnB}_2 + 2\text{B}$ при 155 ГПа и 0 К, а при повышении температуры до 2000 К давление разложения снижается до 123 ГПа. Наклон Клапейрона границы разложения отрицателен и равен -18 МПа/К. Следует отметить, что существует совсем недавнее экспериментальное исследование [37], в котором стабильность $\text{MnB}_4\text{-P21/c}$ была прослежена вплоть до 158 ГПа. С учётом погрешностей как экспериментальных измерений, так и теоретических расчётов можно видеть, что наша рассчитанная Р–Т фазовая диаграмма MnB_4 согласуется с имеющимися высокодавленными экспериментальными данными. $\text{MnB}_6\text{-P-6m2}$ стабилизируется выше

117–83 ГПа при 0–2000 К по отношению к $\text{MnB}_4 + 2\text{B}$ (рис. 6h). При 196 ГПа и 0 К $\text{MnB}_6\text{-P-6m2}$ разлагается на $\text{MnB}_2 + 4\text{B}$, и давление разложения снижается до 171 ГПа при 2000 К. Границы реакций образования и разложения обе имеют отрицательные наклоны Клапейрона –20 и –13 МПа/К соответственно.

Механические свойства

Бориды переходных металлов известны своими исключительными механическими свойствами, часто демонстрируя характеристики твёрдых или сверхтвёрдых материалов. Упругие константы (C_{ij}) этих материалов служат фундаментальными показателями их механического поведения, позволяя прогнозировать такие ключевые свойства, как твёрдость и хрупкость/пластичность. Для оценки механической стабильности предсказанных боридов марганца мы вычислили их полные тензоры упругих констант с использованием DFT в сочетании с методом деформация–напряжение. Все рассчитанные значения C_{ij} удовлетворяют критериям механической стабильности Борна [72] в соответствующих диапазонах давлений их стабильности, что подтверждает, что эти фазы являются механически стабильными в исследованных условиях.

Используя рассчитанные упругие константы C_{ij} , мы определили механические свойства боридов марганца (таблица 1). Аномалий упругости не наблюдалось. Все фазы демонстрируют увеличение модулей объёмного сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (E) с давлением. Коэффициент Пуассона также увеличивается с ростом давления. Все бориды марганца обладают сопоставимым сопротивлением равномерному сжатию. $\text{Mn}_2\text{B-Fddd}$ и -I4/mcm имеют наибольший модуль объёмного сжатия, тогда как $\text{MnB}_4\text{-P21/c}$ и $\text{MnB}_6\text{-P-6m2}$ — наименьший. Разница между наименьшим и наибольшим модулями объёмного сжатия составляет около 10%. В целом, более высокий модуль сдвига указывает на большее сопротивление сдвиговым напряжениям, тогда как более высокий модуль Юнга отражает более сильное сопротивление как сжатию, так и растяжению. Среди изученных соединений $\text{MnB}_6\text{-P-6m2}$ демонстрирует наибольшие модули сдвига и Юнга, что указывает на превосходную механическую прочность. $\text{MnB}_2\text{-Pnma}$ имеет самые низкие модули сдвига и Юнга, которые примерно в 2 раза ниже, чем у $\text{MnB}_6\text{-P-6m2}$.

Таблица 1. Рассчитанные модули объёмного сжатия, сдвига и Юнга (в ГПа), коэффициент Пуассона, отношение B/G и твёрдость по Виккерсу (в ГПа) для боридов марганца в диапазонах давлений их стабильности (в ГПа).

Polymorph	Pressure	B	G	E	ν	B/G	H_V
Mn₂B							
<i>Fddd</i>	0	302	184	459	0.247	1.64	20.9
	40	487	239	616	0.289	2.04	19.1
	80	640	286	747	0.305	2.24	19.3
	120	783	330	868	0.315	2.37	19.8
	160	921	370	978	0.323	2.49	20.1
	200	1054	407	1081	0.329	2.59	20.5
<i>I4/mcm</i>	0	323	175	445	0.271	1.85	17.4
	40	478	232	600	0.291	2.06	18.5
	80	640	280	732	0.309	2.29	18.4
	120	783	322	849	0.319	2.43	18.8
	160	919	362	960	0.326	2.54	19.4
	200	1053	401	1067	0.331	2.63	20.0
MnB							
<i>Pnma</i>	0	264	180	441	0.222	1.46	23.7
	20	341	211	526	0.243	1.61	23.4
	40	411	229	581	0.265	1.79	21.8
	60	483	248	635	0.281	1.95	20.7
<i>Cmcm</i>	60	480	229	592	0.294	2.10	17.9
	80	599	264	691	0.308	2.27	17.9
	120	747	293	778	0.327	2.55	16.6
	160	877	281	762	0.355	3.12	12.5
	200	1035	312	851	0.363	3.32	12.4
Mn₃B₄							
<i>C2/m</i>	40	466	243	620	0.278	1.92	20.8
	60	541	269	692	0.287	2.01	21.0
	80	613	293	758	0.294	2.09	21.3
	100	683	317	824	0.299	2.16	21.6
	120	752	340	886	0.304	2.22	22.0
Mn₂B₃							
<i>C2/c</i>	100	704	226	612	0.355	3.12	10.7
	120	773	247	668	0.356	3.14	11.3
	160	908	286	778	0.357	3.17	12.4
	200	1038	324	880	0.359	3.20	13.4
MnB₂							
<i>Pnma</i>	60	534	196	523	0.337	2.73	11.4
	100	683	224	605	0.352	3.05	10.9
	140	821	239	654	0.367	3.43	9.8
	160	886	231	638	0.380	3.83	8.2
<i>Imma</i>	160	899	271	739	0.363	3.32	11.2
	200	1029	305	833	0.365	3.37	12.0
MnB₃							
<i>C2/m</i>	0	280	209	502	0.201	1.34	29.2
	5	300	216	522	0.210	1.39	28.5
MnB₄							
<i>P2₁/c</i>	0	276	240	558	0.163	1.15	38.4
	40	430	300	730	0.217	1.43	34.3
	80	567	341	852	0.250	1.66	31.2
	120	696	367	937	0.276	1.90	28.0
	160	822	387	1004	0.296	2.12	25.3
MnB₆							
<i>P6₃m2</i>	120	702	387	982	0.267	1.81	30.7
	160	826	425	1089	0.280	1.94	30.1
	200	940	466	1199	0.287	2.02	30.5

Пластичность, являющаяся важнейшим механическим свойством, характеризует способность материала к пластической деформации под действием растягивающих напряжений. Это свойство оценивалось с использованием двух установленных критериев: коэффициента Пуассона (ν) и отношения B/G (рис. 7а и таблица 1) с критическими пороговыми значениями 0,26 и 1,75 соответственно для различения пластичного (выше порога) и хрупкого (ниже порога) поведения. Наш анализ показывает, что Mn_2B-I4/mcm , $MnB-Cmcm$, Mn_3B_4-C2/m , Mn_2B_3-C2/c , MnB_2-Pnma , MnB_2-Imma и $MnB_6-P-6m2$ являются пластичными, тогда как MnB_3-C2/m является хрупким во всём диапазоне давлений своей термодинамической стабильности (рис. 7а). Три бориды — $Mn_2B-Fddd$, $MnB-Pnma$ и MnB_4-P21/c — претерпевают переход от хрупкого к пластичному состоянию по мере увеличения внешнего давления. Для богатых марганцем боридов $Mn_2B-Fddd$ и $MnB-Pnma$ переходы от хрупкости к пластичности происходят при 11 и 36 ГПа соответственно. Богатый бором борид MnB_4-P21/c претерпевает такой переход при значительно более высоких давлениях — 96 ГПа. Наблюдение, что давления перехода от хрупкости к пластичности для этих боридов существенно различаются, указывает на сильную зависимость от содержания бора и кристаллической структуры. Более низкое давление перехода от хрупкости к пластичности для $Mn_2B-Fddd$ говорит о том, что структура является более металлической и менее устойчивой к сдвиговой деформации. В ней доминируют связи $Mn-Mn$, которые являются более пластичными под давлением. Более высокое давление перехода от хрупкости к пластичности для $MnB-Pnma$ отражает усиление ковалентных связей $B-B$ и $B-Mn$, что делает структуру более жёсткой, но всё ещё деформируемой при умеренных давлениях. Исключительно высокое давление перехода для MnB_4-P21/c обусловлено жёсткой ковалентной сеткой бора. Такие структуры сопротивляются пластической деформации вплоть до достижения экстремальных давлений.

Чтобы понять, какие из предсказанных боридов относятся к классу твёрдых (или, возможно, сверхтвёрдых) материалов, мы рассчитали твёрдость по Виккерсу. Расчёты твёрдости по Виккерсу, выполненные для боридов марганца в их областях стабильности (рис. 7б, таблица 1), выявили несколько важных закономерностей. MnB_4-P21/c демонстрирует наибольшее значение твёрдости — 38,4 ГПа при атмосферном давлении, что значительно превышает значения твёрдости обычных промышленных материалов, включая цементированный карбид вольфрама (~20 ГПа) и карбид кремния (22 ГПа), и позволяет классифицировать его как твёрдый материал ($HV > 20$ ГПа), но не как сверхтвёрдый ($HV > 40$ ГПа). Аналогично, четыре других бориды марганца — $MnB-Pnma$ (23,7 ГПа), Mn_3B_4-C2/m (20,8 ГПа), MnB_3-C2/m (29,2 ГПа) и $MnB_6-P-6m2$ (30,7 ГПа) —

также превышают порог 20 ГПа, что соответствует критериям для твёрдых материалов. Для сравнения, их твёрдость сопоставима с твёрдостью или превышает твёрдость некоторых боридов 5d-переходных металлов, таких как TaB2 (25,6 ГПа) [73], WB4 (28,1 ГПа) [14], ReB2 (18,0 ГПа) [74] и OsB2 (19,6 ГПа) [12]. Однако они, как правило, уступают некоторым сверхтвёрдым боридам 3d-переходных металлов, таким как Ti3B4 (41,5 ГПа) [59], ScB2 (41,4 ГПа) [75] и ScB15 (40,2 ГПа) [75].

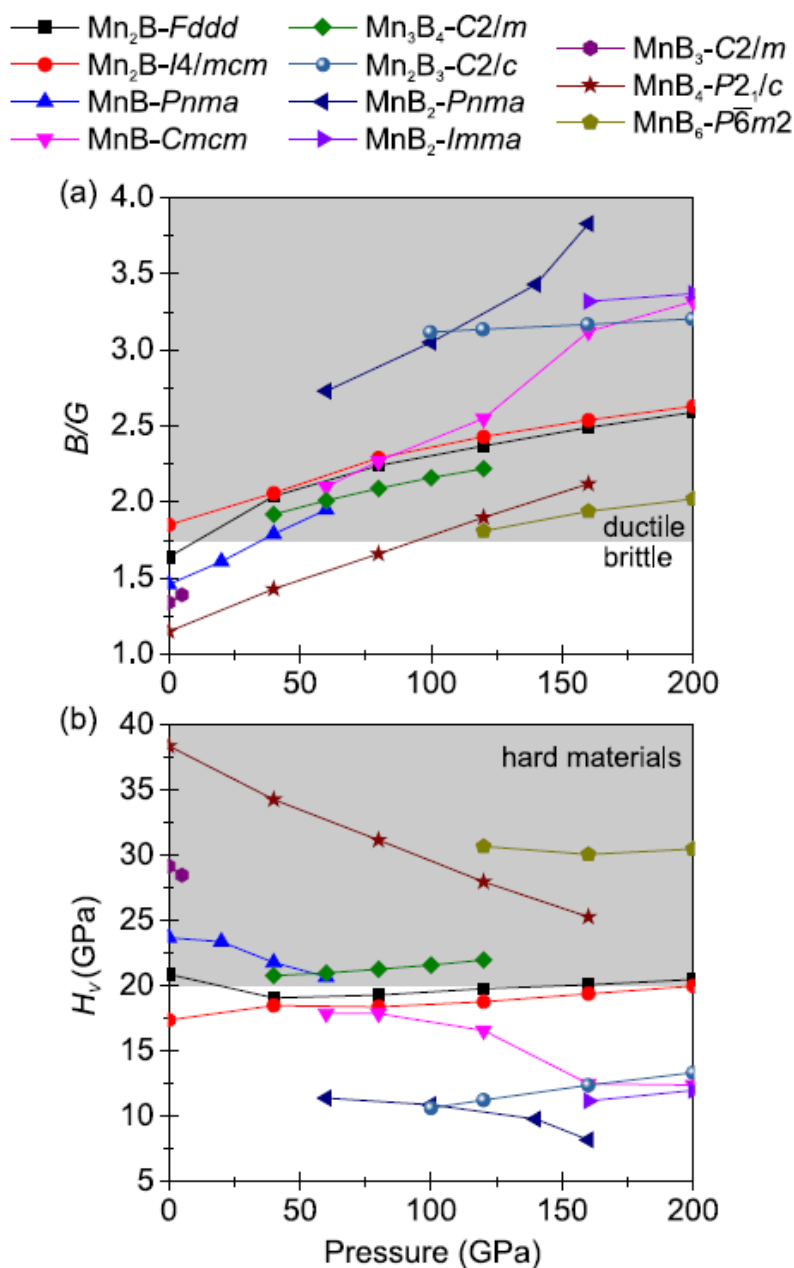


Рис. 7. Рассчитанные (а) отношение B/G и (б) твёрдость по Виккерсу для предсказанных боридов марганца в диапазонах давлений их стабильности.

Следует отметить, что рассчитанное значение H_V для $\text{MnB}_4\text{-P21/c}$ при атмосферном давлении (38,4 ГПа) согласуется с имеющимися экспериментальными данными (37,4 ГПа

при нагрузке 9,8 Н и 34,6 ГПа при 14,7 Н) [36]. Кроме того, рассчитанное хрупкое поведение и модуль объёмного сжатия хорошо согласуются с экспериментальным исследованием Гоу с соавторами [36]. Эта согласованность демонстрирует, что вычислительные методы, использованные в нашем исследовании, являются достаточно точными для оценки механических свойств боридов марганца.

Зависимость твёрдости от давления варьируется для разных фаз. В то время как MnB-Pnma, MnB-Cmcm, MnB2-Pnma, MnB3-C2/m и MnB4-P21/c демонстрируют снижение твёрдости с увеличением давления, противоположная тенденция наблюдается для Mn2B-I4/mcm, Mn3B4-C2/m, Mn2B3-C2/c и MnB2-Imma. Для Mn2B-Fddd твёрдость сначала незначительно снижается, а затем начинает увеличиваться выше давления ~40 ГПа. Твёрдость MnB6 практически не зависит от внешнего давления. Стоит отметить, что Mn2B-Fddd при 0 ГПа имеет твёрдость 20,9 ГПа (превышает пороговое значение), но выше давления 40 ГПа она снижается до 19,1 ГПа, таким образом колеблясь вокруг порогового значения (рис. 7b). Бориды Mn2B-I4/mcm, MnB-Cmcm, Mn2B3-C2/c, MnB2-Pnma и MnB2-Imma не достигают порогового значения для твёрдых материалов во всём диапазоне давлений стабильности.

Таким образом, среди изученных боридов марганца не было обнаружено сверхтвёрдых материалов, но шесть фаз — Mn2B-Fddd, MnB-Pnma, Mn3B4-C2/m, MnB3-C2/m, MnB4-P21/c и MnB6-P-6m2 — могут быть классифицированы как твёрдые материалы, причём MnB4-P21/c демонстрирует наилучшие механические характеристики.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.

6. Перечень публикаций

1. Bazarbek, A. D. B., Sagatov, N. E., Omarkhan, A. S., Sagatova, D. N., Bekker, T. B., Akilbekov, A. T. (2025). DFT investigation of Mn–B compounds under high pressures: Thermodynamic stability and mechanical properties. *Vacuum*, 114843.