

01,07

Структурные, упругие, электронные свойства и межатомные взаимодействия серии металлических тетраборидов $MВ_4$ ($M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$), полученные из FLAPW–GGA-расчетов

© Д.В. Суетин

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: suetin@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2018 г.)

Представлены результаты систематических первопринципных FLAPW–GGA-расчетов серии металлических тетраборидов $MВ_4$ (где $M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$) с Pmmn-, Immm-, R-3m и Pnnm-пространственными группами. Их равновесные структурные параметры, энергии когезии и формирования, упругие константы, модули сжатия, сдвига и Юнга, индикатор Пуга, отношение Пуассона, коэффициенты Ламе, индексы упругой анизотропии, микротвердость по Виккерсу, температуры Дебая, скорости звука, так же как и электронные свойства и межатомные взаимодействия были оценены и проанализированы по сравнению друг с другом и с имеющимися теоретическими данными.

Работа выполнена в рамках гос. задания РАН, тема № АААА-А16-116122810214-9.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46890.185

1. Введение

Значительное внимание к боридам тяжелых M $4d$ -, $5d$ -металлов ($M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$), как в теоретическом, так и в экспериментальном плане, вызвано их превосходными механическими свойствами, такими как высокие модули упругости, твердость и низкая сжимаемость [1,2]. Кроме того, для создания новых сверхтвердых материалов с многообещающими функциональными возможностями был разработан соответствующий подход путем введения легких элементов с ковалентной связью (B, C, N, O) в решетку переходного металла с высокой валентной электронной плотностью [3–5]. После этого был получен ряд материалов, таких как WB_2 , ReB_2 , OsB_2 , $RhB_{1.1}$ и $IrB_{1.35}$ [6–8], предложенных далее в качестве потенциальных сверхтвердых систем с высокой микротвердостью $H_V > 40$ GPa.

Недавно в гексагональной фазе был изготовлен тетраборид вольфрама WB_4 с очень большой микротвердостью (~ 46 GPa) [9]. Были выполнены *ab initio* расчеты [10], установившие, что замечательные механические свойства тетраборида связаны с сильными связями B–B в димерах B_2 , кроме обычных сильных ковалентных связей B–B в слоях B. Как сверхтвердые материалы, были также предложены тетраборид осмия OsB_4 и тетраборид рения ReB_4 [10] со структурой WB_4 , хотя данные системы не были синтезированы.

Следует отметить, что, несмотря на существенные усилия экспериментаторов, была успешно изготовлена только ограниченная группа боридов тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов. С теоретической точки зрения к сегодняшнему дню проведен широкий набор расчетов для прогнозирования свойств этих боридов, но большинство

из них были посвящены моноборидам [11–15] или диборидам [16–23] тяжелых переходных металлов. Гораздо меньше информации имеется о вышеупомянутых тетраборидах $MВ_4$. Новая орторомбическая структура Pmmn OsB_4 рассматривалась в [24]; тетраборид с этой структурой оказался ультрасжимаемым и твердым материалом. Квантово-химическое моделирование свойств OsB_4 под давлением [25] показало, что эта орторомбическая система устойчива при 50 GPa. Кроме того, в системе Re–B авторы рассчитали ряд фаз ReB_4 [26] и установили, что новая структура R-3m тетраборида механически и энергетически устойчива. Совсем недавно было предпринято несколько попыток провести сравнительное моделирование свойств тетраборида в кристаллических структурах ReB_4 , TcB_4 , MoB_4 или CrB_4 [27–29].

Перспективы практического применения твердых материалов на основе тетраборидов платиноидов в значительной степени определяются их механическими свойствами, и соответствующая информация представляет большой интерес. Дополнительно для применимости результатов расчетов следует отметить, что большинство из них посвящено поликристаллическим керамическим образцам.

Итак, основная цель настоящей работы в этом контексте заключается в сравнительном изучении свойств четырех серий тетраборидов переходных металлов $MВ_4$ (где $M = Ru, Rh, Pd, Os, Ir$ и Pt). В результате мы получили оптимизированные параметры решетки, теоретическую плотность, энергии когезии и формирования, независимые константы упругости (C_{ij}), модули упругости, а именно модули сжатия (B) и модули сдвига (G) в моно- и поликристаллическом состоянии, модули Юнга (Y), индексы упругой анизотропии и провели

численные оценки отношения Пуассона (ν) и индикатора Пуга хрупко/пластичного поведения. Мы рассчитали также другие фундаментальные свойства тетраборидов, такие как температура Дебая (θ_D), средняя скорость звука (v_m) и коэффициенты электронной и решеточной теплоемкости (γ, β).

2. Модели и метод расчетов

Рассматриваемые тетрабориды $MВ_4$ ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$) исследовались в четырех различных модельных структурах с пространственными группами Pmmn, Immm, R-3m и Pnnm. Первая исследуемая структура (Pmmn) является основной орторомбической структурой $OsВ_4$ с иррегулярными додекаэдрами $OsВ_{10}$, связанными ребрами [24,25]. Другие структуры, одна из которых имеет ромбоэдрическую (R-3m), а две оставшиеся — орторомбические (Immm, Pnnm) симметрии, ранее считались прототипами $ReВ_4$ [26]. Фрагменты кристаллических структур $MВ_4$, использованные в *ab initio* расчетах, содержащие четырехугольные кольца из атомов В, показаны на рис. 1.

Исходные занимаемые позиции в тетраборидах $MВ_4$ были взяты из [24,26]: (a) Pmmn M 2b (0.25; 0.75; 0.5051), B_1 4f (0.4517; 0.25; 0.3074) и B_2 4f (0.5961; 0.25; 0.9841); (b) Immm M 2c (0; 0; 0) и В 8n (0.6547; 0.1940; 0.5); (c) R-3m M 3a (0; 0; 0), B_1 6c (1/3; 2/3; 0.9092) и B_2 6c (1/3; 2/3; 0.5282); (d) Pnnm

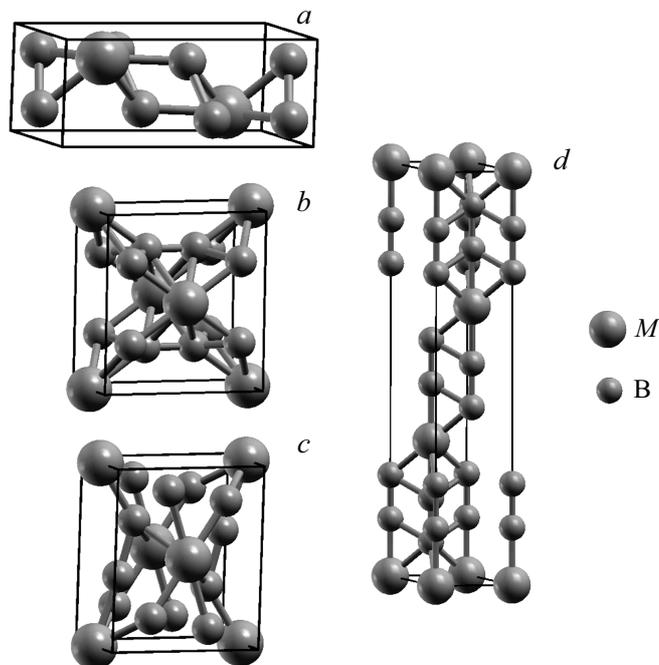


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур тетраборидов $MВ_4$ ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$), взятые из [24-26] с пространственными группами: Pmmn (a), Immm (b), Pnnm (c) и R-3m (d).

M 2b (0; 0; 0.5), B_1 4g (0.6041; 0.8661; 0) и B_2 4g (0.2205; 0.3276; 0.5).

Все расчеты были выполнены с использованием полного потенциального линейаризованного метода со смешанным базисом APW + l_0 (FLAPW), реализованного в программном пакете WIEN2k [30]. Для обменно-корреляционного потенциала мы применили обобщенную градиентную аппроксимацию (GGA) в широко используемой форме PBE [31]. Базисный набор волновых функций внутри каждой МТ-сферы подразделялся на остовную и валентную части. Остовная часть рассматривалась исключительно в рамках сферической части потенциала и предполагалась имеющей сферически симметричное распределение зарядовой плотности в МТ-сферах. Валентная часть рассматривалась с потенциалом, разложенным в ряд на сферические гармоники до $l = 4$. Валентные волновые функции внутри МТ-сфер были разложены вплоть до $l = 12$. Параметр плосковолнового расширения $R_{MT} \cdot K_{max}$ был принят равным 7, а полное число k точек в зоне Бриллюэна равнялось 1000. Значения МТ-радиусов были выбраны 2.00 а.е. для атомов M и 1.45 а.е. для атомов В. Учет релятивистских эффектов осуществлялся в рамках скалярно-релятивистского приближения. Сходимость самосогласованных итерационных расчетов задавалась через разность полных зонных энергий, полученных на соседних итерациях $E_{tot} < 0.01$ mRy, и значениям сил, действующих на атомы $f_i < 1$ mRy/a.u. Плотность электронных состояний (DOS) была получена с использованием модифицированного метода тетраэдров [32].

3. Результаты и обсуждение

Во-первых, были рассчитаны полные энергии (E_{tot}) в зависимости от объема ячейки для определения ее равновесных параметров, атомных координат и межатомных расстояний для рассмотренных фаз $MВ_4$. Данные величины, полученные в ходе проведенной структурной оптимизации, суммированы в табл. 1, 2. Результаты FLAPW–GGA-расчетов для Pmmn $OsВ_4$ согласуются с другими имеющимися данными [24,25], различие составляет менее 0.5–1%. Нами также было обнаружено, что в зависимости от атомного номера d металла Z , параметры решетки изменяются различным образом: монотонно (для тетраборидов с пространственными группами R-3m и Pnnm), немонотонно (для тетраборидов с пространственной группой Pmmn) или смешанно монотонно/немонотонным образом (для Immm тетраборидов). Следовательно, исследуемые параметры могут изменяться противоположно (так, для $MВ_4$ от $M = Ru(Os)$ до $Pd(Pt)$ параметр a уменьшается, b — возрастает, и c — изменяется слабо). Таким образом, в этом случае происходит значительная анизотропная деформация. Однако для всех исследованных тетраборидов объемы элементарной ячейки также возрастают с ростом Z , табл. 1. Далее мы также оценили теоретические плотности ρ тетраборидов. Наибольшая плотность

Таблица 1. Оптимизированные параметры элементарной ячейки (a , b и c , в нм), объемы элементарной ячейки (V , в нм³) и теоретические плотности (ρ , в г/см³) для четырех исследованных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	a	b	c	V	ρ
RuB ₄ Pmmn	0.70736	0.28775	0.39994	0.081405	5.887
RuB ₄ R-3m	0.29435	–	1.60028	0.040025	5.987
RuB ₄ Immm	0.54707	0.49555	0.31281	0.042401	5.651
RuB ₄ Pnnm	0.47558	0.55466	0.31220	0.082354	5.715
OsB ₄ Pmmn	0.71119	0.28947	0.40142	0.082640	9.381
	(0.7119 [24]; 0.7106 [25]*)	(0.2888 [24]; 0.2896 [25])	(0.4006 [24]; 0.4015 [25])	(0.082199 [24]; 0.082776 [25])	
OsB ₄ R-3m	0.29881	–	1.59009	0.040985	9.558
OsB ₄ Immm	0.52758	0.57534	0.29787	0.045207	8.574
OsB ₄ Pnnm	0.48647	0.55868	0.30781	0.083657	9.267
RhB ₄ Pmmn	0.70159	0.29537	0.40174	0.083252	5.830
RhB ₄ R-3m	0.29443	–	1.62051	0.040553	5.921
RhB ₄ Immm	0.53428	0.54258	0.31017	0.044958	5.398
RhB ₄ Pnnm	0.48930	0.55308	0.30800	0.083352	5.823
IrB ₄ Pmmn	0.70464	0.29786	0.40428	0.084852	9.216
IrB ₄ R-3m	0.29984	–	1.60791	0.041730	9.369
IrB ₄ Immm	0.53223	0.55091	0.31306	0.045896	8.519
IrB ₄ Pnnm	0.49245	0.55240	0.31405	0.085431	9.153
PdB ₄ Pmmn	0.72358	0.29132	0.41673	0.087844	5.658
PdB ₄ R-3m	0.29422	–	1.65660	0.041397	6.003
PdB ₄ Immm	0.53561	0.57455	0.31024	0.047736	5.206
PdB ₄ Pnnm	0.51905	0.54679	0.30619	0.086900	5.720
PtB ₄ Pmmn	0.71762	0.29863	0.42282	0.090612	8.735
PtB ₄ R-3m	0.30315	–	1.62211	0.043033	9.196
PtB ₄ Immm	0.52283	0.59622	0.30950	0.048239	8.204
PtB ₄ Pnnm	0.53262	0.53809	0.31705	0.090866	8.710

Примечание. * В скобках приведены другие теоретические результаты [24,25].

Таблица 2. Равновесные атомные координаты и межатомные расстояния (d_{M-B} , d_{B-B} , в нм) для различных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	атом	координаты (x, y, z)	d_{M-B}	d_{B-B}
1	2	3	4	5
RuB ₄ Pmmn	Ru	(0.25;0.75;0.50250)	0.21759	0.18881
	B ₁	(0.45362;0.25;0.31045)	0.22211	0.21907
	B ₂	(0.59661;0.25;0.98208)	0.22259	
OsB ₄ Pmmn	Os	(0.25;0.75;0.50503)	0.21869	0.18997
	B ₁	(0.45152;0.25;0.30671)	0.22462	0.22312
	B ₂	(0.59633;0.25;0.98385)	0.22533	
RhB ₄ Pmmn	Rh	(0.25;0.75;0.48941)	0.21841	0.19166
	B ₁	(0.45772;0.25;0.31966)	0.21894	0.21524
	B ₂	(0.58465;0.25;0.97529)	0.21980	
IrB ₄ Pmmn	Ir	(0.25;0.75;0.49450)	0.22107	0.19320
	B ₁	(0.45536;0.25;0.31759)	0.22211	0.21884
	B ₂	(0.58494;0.25;0.97859)	0.22385	
PdB ₄ Pmmn	Pd	(0.25;0.75;0.46133)	0.22187	0.18941
	B ₁	(0.46884;0.25;0.31597)	0.22352	0.21628
	B ₂	(0.56816;0.25;0.96736)	0.22361	
PtB ₄ Pmmn	Pt	(0.25;0.75;0.44281)	0.21839	0.19367
	B ₁	(0.47197;0.25;0.31739)	0.22390	0.21854
	B ₂	(0.56525;0.25;0.96738)	0.22468	

Таблица 2 (продолжение).

1	2	3	4	5
RuB ₄ R-3m	Ru	(0;0;0)	0.22182	0.16915
	B ₁	(0.24426;0.24426;0.24426)	0.22174	0.18749
	B ₂	(0.86144; 0.86144;0.86144)		0.19229
OsB ₄ R-3m	Os	(0;0;0)	0.22394	0.16936
	B ₁	(0.24338;0.24338;0.24338)	0.22504	0.18757
	B ₂	(0.86113; 0.86113;0.86113)		0.19286
RhB ₄ R-3m	Rh	(0;0;0)	0.22154	0.16842
	B ₁	(0.24592;0.24592;0.24592)	0.22263	0.19173
	B ₂	(0.85999; 0.85999;0.85999)		0.19222
IrB ₄ R-3m	Ir	(0;0;0)	0.22373	0.16894
	B ₁	(0.24519;0.24519;0.24519)	0.22530	0.19224
	B ₂	(0.85988;0.85988;0.85988)		0.19302
PdB ₄ R-3m	Pd	(0;0;0)	0.22651	0.16552
	B ₁	(0.24290;0.24290;0.24290)	0.23689	0.18712
	B ₂	(0.85988;0.85988;0.85988)		0.19089
PtB ₄ R-3m	Pt	(0;0;0)	0.22652	0.16662
	B ₁	(0.24468;0.24468;0.24468)	0.23028	0.19250
	B ₂	(0.85804;0.85804;0.85804)		0.19522
RuB ₄ Immm	Ru	(0.5;0.5;0)	0.21610	0.17034
	B	(0.65568;0.21370;0.5)	0.22770	0.19081
OsB ₄ Immm	Os	(0.5;0.5;0)	0.22367	0.16406
	B	(0.65548;0.22657;0.5)	0.23165	0.18126
RhB ₄ Immm	Rh	(0.5;0.5;0)	0.22009	0.16322
	B	(0.65274;0.21823;0.5)	0.23256	0.18984
IrB ₄ Immm	Ir	(0.5;0.5;0)	0.22150	0.16299
	B	(0.65312;0.22216;0.5)	0.23361	0.18994
PdB ₄ Immm	Pd	(0.5;0.5;0)	0.22409	0.16401
	B	(0.65311;0.21807;0.5)	0.23880	0.19022
PtB ₄ Immm	Pt	(0.5;0.5;0)	0.22443	0.16139
	B	(0.65434;0.22321;0.5)	0.24020	0.18701
RuB ₄ Pnnm	Ru	(0;0;0.5)	0.21080	0.17309
	B ₁	(0.65755;0.87829;0)	0.22259	0.19307
	B ₂	(0.24233;0.31822;0.5)	0.22280	0.19625
OsB ₄ Pnnm	Os	(0;0;0.5)	0.21352	0.17537
	B ₁	(0.64985;0.87932;0)	0.22264	0.19468
	B ₂	(0.24402;0.31768;0.5)	0.22411	0.19613
RhB ₄ Pnnm	Rh	(0;0;0.5)	0.21250	0.17452
	B ₁	(0.63488;0.88518;0)	0.22216	0.19118
	B ₂	(0.24781;0.31551;0.5)	0.22300	0.19832
IrB ₄ Pnnm	Ir	(0;0;0.5)	0.21531	0.17407
	B ₁	(0.63417;0.88362;0)	0.22197	0.19310
	B ₂	(0.25119;0.31903;0.5)	0.22285	0.20094
PdB ₄ Pnnm	Pd	(0;0;0.5)	0.21442	0.17924
	B ₁	(0.62131;0.88656;0)	0.22055	0.19825
	B ₂	(0.25263;0.31026;0.5)	0.22514	0.19853
PtB ₄ Pnnm	Pt	(0;0;0.5)	0.21653	0.17895
	B ₁	(0.60802;0.88793;0)	0.22305	0.20379
	B ₂	(0.26836;0.31983;0.5)	0.22371	0.20485

получена для систем с группой симметрии R-3m, а наименьшая — с группой симметрии Immm. Конечно, как и следовало ожидать, у тетраборидов, содержащих 5*d*-атомы, плотность в 1.5–1.6 раза выше, чем у таких, содержащих 4*d*-атомы.

На следующем шаге мы оценили энергетическую стабильность данных тетраборидов, содержащих металлы платиновой группы. С этой целью были вычислены энергии формирования (E_{form}) для MB_4 из чистого *d*-металла *M* и наиболее стабильной аллотропной модификации В (α - B_{12}) в формальных реакциях $M + 1/3(\alpha-B_{12}) \rightarrow MB_4$, которые определяются как

$$E_{\text{form}}(MB_4) = E_{\text{tot}}(MB_4) - [E_{\text{tot}}(M) + 1/3E_{\text{tot}}(\alpha - B_{12})],$$

где E_{tot} — полные зонные энергии соответствующих соединений (на формульную единицу) с оптимизированной геометрией, полученных из наших FLAPW–GGA-расчетов. Отметим, что в данном определении отрицательная E_{form} указывает на энергетическую выгодность для данных реагентов образовывать стабильные бориды. Наоборот, $E_{\text{form}} > 0$ означает неустойчивость тетраборидов относительно механической смеси *M* и α - B_{12} .

Дополнительно также определялись энергии когезии (E_{coh}) как мера силы межатомных взаимодействий, связывающая атомы в кристалле как

$$E_{\text{coh}}(MB_4) = E_{\text{tot}}(MB_4) - [E_{\text{at}}(M) + 4E_{\text{at}}(B)],$$

где $E_{\text{at}}(M, B)$ — энергии свободных атомов *d* металла и бора.

Результаты проведенных нами FLAPW–GGA-расчетов представлены в табл. 3. Для RuB_4 и OsB_4 наиболее устойчивой структурой является Pmmn, тогда как для всех других тетраборидов — R-3m. Следует отметить, что для этих тетраборидов, кроме PtB_4 , $E_{\text{form}} < 0$ и эти образцы должны быть стабильными относительно смеси составляющих реагентов. Таким образом, синтез вышеупомянутых боридов возможен при нормальных условиях. Этот вывод совпадает с результатами [24,25], где было установлено, что OsB_4 с пространственной группой Pmmn будет энергетически стабильным.

В то же время для всех тетраборидов наиболее неустойчивая структура имеет пространственную группу Immm, табл. 3. Соответствующие значения E_{form} преимущественно положительны, и подготовка образцов с этой структурой будет достаточно проблематичной. Кроме того, для OsB_4 и PdB_4 были найдены максимальные и минимальные значения $|E_{\text{coh}}|$, см. табл. 3.

Значения пяти независимых упругих констант для ромбоэдрических тетраборидов (C_{ij} , а именно C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44} , а $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$) и девяти упругих констант (C_{ij} , а именно C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , C_{66}) для орторомбических тетраборидов представлены в табл. 4. Эти константы были найдены путем приложения различных деформаций (моноклинного, триклинного, гексагонального и орторомбического

Таблица 3. Рассчитанные энергии формирования из *M* и α - B_{12} (E_{form} , в eV/form.unit) и энергии когезии (E_{coh} , в eV/form.unit) для MB_4 -фаз ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	E_{form}	E_{coh}
RuB_4 Pmmn	−0.87	−35.79
RuB_4 R-3m	−0.83	−35.76
RuB_4 Immm	−0.13	−35.06
RuB_4 Pnnm	−0.47	−35.39
OsB_4 Pmmn	−0.82	−38.45
OsB_4 R-3m	−0.42	−38.05
OsB_4 Immm	+0.40	−37.23
OsB_4 Pnnm	+0.02	−37.61
RhB_4 Pmmn	−0.27	−33.10
RhB_4 R-3m	−0.63	−33.46
RhB_4 Immm	+0.56	−32.27
RhB_4 Pnnm	+0.06	−32.77
IrB_4 Pmmn	−0.36	−35.78
IrB_4 R-3m	−0.26	−35.69
IrB_4 Immm	+0.55	−34.87
IrB_4 Pnnm	+0.27	−35.16
PdB_4 Pmmn	+1.12	−29.20
PdB_4 R-3m	−0.05	−30.37
PdB_4 Immm	+1.85	−28.46
PdB_4 Pnnm	+1.26	−29.06
PtB_4 Pmmn	+0.72	−31.85
PtB_4 R-3m	+0.13	−32.44
PtB_4 Immm	+1.49	−31.08
PtB_4 Pnnm	+1.13	−31.43

типов, см. [33,34]) к равновесной решетке гексагональной или орторомбической элементарной ячейки и дальнейшим определением зависимости полной энергии от деформации. Рассчитанные значения C_{ij} позволяют проанализировать условия механической устойчивости исследуемых фаз с использованием хорошо известных обобщенных критериев [35] для механически стабильных гексагональных кристаллов

$$C_{11} > 0, \quad (C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{44} > 0$$

и

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

и для орторомбических кристаллов

$$C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0,$$

$$C_{66} > 0, \quad C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$$

и

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0.$$

Мы установили, что все исследованные тетрабориды удовлетворяют этим условиям. Таким образом, можно утверждать, что фазы MB_4 являются внутренне устойчивыми, то есть их полная энергия находится в локальном минимуме относительно малых структурных

Таблица 4. Рассчитанные упругие константы (C_{ij} , в GPa) для всех исследованных MB_4 -фаз ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
RuB ₄ Pmmm	604.5	558.0	639.8	96.3	238.3	47.3	160.2	363.9	209.7
RuB ₄ R-3m	471.9	—	917.6	146.1	115.8	—	198.5	—	162.9
RuB ₄ Immm	881.1	295.5	460.3	151.0	96.3	202.0	201.6	167.0	173.4
RuB ₄ Pnnm	397.2	819.0	389.9	173.8	196.7	106.9	159.0	195.9	228.9
OsB ₄ Pmmm	638.6	679.2	117.3	255.5	45.3	178.3	381.1	223.2	—
	(612 [24]; 605 [25]*)	(576 [24]; 583 [25])	(630 [24]; 632 [25])	(128 [24]; 127 [25])	(245 [24]; 247 [25])	(51 [24]; 48 [25])	(152 [24]; 149 [25])	(349 [24]; 347 [25])	(178 [24]; 177 [25])
OsB ₄ R-3m	499.9	—	937.2	134.4	155.4	—	214.2	—	182.7
OsB ₄ Immm	740.9	258.6	436.4	194.3	46.4	183.3	167.1	216.5	195.2
OsB ₄ Pnnm	387.6	814.3	294.7	213.3	252.1	164.5	160.9	190.0	241.2
RhB ₄ Pmmm	507.5	441.1	530.5	138.4	223.7	103.6	129.4	257.0	196.1
RhB ₄ R-3m	394.5	—	790.4	155.7	132.2	—	163.5	—	119.4
RhB ₄ Immm	748.1	212.7	438.9	152.3	148.0	227.3	105.9	150.7	135.1
RhB ₄ Pnnm	325.3	656.9	340.0	257.5	136.5	149.1	127.3	108.7	222.5
IrB ₄ Pmmm	575.2	421.2	585.3	172.2	291.8	161.6	124.0	255.4	201.0
IrB ₄ R-3m	343.3	—	727.7	165.5	208.3	—	163.2	—	88.9
IrB ₄ Immm	763.5	230.7	361.6	182.9	94.4	201.0	98.6	155.1	159.9
IrB ₄ Pnnm	325.5	718.9	362.7	274.6	153.9	153.9	121.9	88.6	216.5
PdB ₄ Pmmm	397.7	429.0	457.3	142.5	192.3	97.4	71.7	129.2	176.1
PdB ₄ R-3m	378.1	—	663.7	116.2	154.4	—	150.5	—	130.9
PdB ₄ Immm	579.7	187.4	268.3	138.0	100.3	146.5	69.3	90.8	68.1
PdB ₄ Pnnm	306.7	560.2	305.1	244.6	133.0	136.2	74.8	109.3	191.3
PtB ₄ Pmmm	453.5	415.1	486.4	163.5	217.1	111.3	83.9	173.8	183.8
PtB ₄ R-3m	367.2	—	641.2	111.8	199.3	—	140.4	—	127.7
PtB ₄ Immm	645.7	259.3	310.9	119.1	100.9	153.8	72.8	131.3	106.4
PtB ₄ Pnnm	279.0	630.2	344.5	212.8	131.3	110.5	63.1	108.1	193.5

Примечание. * В скобках приводятся результаты других теоретических расчетов [24,25].

деформаций. Это дает дополнительное подтверждение стабильности моделируемых материалов, напрямую связанной с возможностью их получения при нормальных условиях.

Выполненные оценки упругих констант позволяют нам получить макроскопические механические параметры монокристаллических фаз MB_4 , а именно их модули сжатия (B) и модули сдвига (G), используя два основных приближения, схемы Фойгта (V) [36] и Реусса (R) [37]. Для гексагональных кристаллов эти величины определяются как [33]:

$$B_V = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right),$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}),$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}},$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] C_{55} C_{66}}{3B_V C_{55} C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] (C_{55} + C_{66})}.$$

Для орторомбических кристаллов модули сжатия и сдвига рассчитываются как [38]:

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})),$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})),$$

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})},$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})},$$

где S_{ij} — элементы матрицы упругой податливости. Здесь в орторомбической системе коэффициенты S_{ij} и C_{ij} связаны выражениями [38]:

$$S_{11} = \frac{(C_{22}C_{33} - C_{23}^2)}{D}, \quad S_{22} = \frac{(C_{11}C_{33} - C_{13}^2)}{D},$$

$$S_{33} = \frac{(C_{11}C_{33} - C_{12}^2)}{D},$$

$$S_{12} = \frac{-(C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23})}{D}, \quad S_{13} = \frac{(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22})}{D},$$

$$S_{23} = \frac{-(C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12})}{D},$$

$$C_{44} = \frac{1}{C_{44}}, \quad S_{55} = \frac{1}{C_{55}}, \quad S_{66} = \frac{1}{C_{66}},$$

$$D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22}.$$

Далее полезно оценить упругие модули для поликристаллических $MВ_4$. Для этой цели было применено широко используемая аппроксимация Фойгта–Реусса–Хилла (VRH) [39]. Необходимо отметить, что наши расчеты проведены в приближении нулевой пористости керамики $MВ_4$. Таким образом, модули упругости были получены из B_{VRH} и G_{VRH} в простых выражениях как

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$$

и

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R).$$

В этом случае средняя сжимаемость, модули Юнга (Y_{VRH}), отношение Пуассона (ν) и константы Ламе (μ , λ) для тетраборидов могут быть рассчитаны как [33]

$$Y_{VRH} = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}},$$

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})},$$

$$\mu = \frac{Y_{VRH}}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu Y_{VRH}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

Вышеуказанные рассчитанные параметры приведены в табл. 5. Максимальный модуль сжатия B (который представляет собой сопротивление к изменению объема) и минимальная сжимаемость $\beta = 1/B$ получена для IrB_4 с пространственной группой $Pm\bar{m}n$ IrB_4 (306.2 GPa), OsB_4 с этой же структурой (303.3 GPa) и OsB_4 со структурой типа $R-3m$ (301.8 GPa), которые очень близки к значениям для орторомбического OsB_4 с пространственной группой $Pm\bar{m}n$, рассмотренного в [24,25], табл. 5. В то же время минимальный B (максимальная β) был обнаружен для PdV_4 с пространственной группой $Im\bar{m}m$ (186.4 GPa). В целом объемные модули сжатия тетраборидов изменяются в следующем порядке: (i) $B(Pm\bar{m}n) > B(R-3m) > B(Pn\bar{m}m) > B(Im\bar{m}m)$ для фаз того же состава; (ii) $B(RuB_4) > B(RhB_4) > B(PdV_4)$ и $B(OsB_4) > B(IrB_4) > B(PtB_4)$ для ряда изоструктурных фаз.

Отметим, что объемные модули сжатия B для $MВ_4$ связаны обратно с параметрами элементарной ячейки (или объемом V) согласно приближению Коэна $B \sim V^{-k}$ [40]. В свою очередь самый большой модуль сдвига G (который представляет собой сопротивление деформации сдвига против внешних сил) был обнаружен также для OsB_4 и RuB_4 с пространственной группой $Pm\bar{m}n$ (246.5 и 231.0 GPa), тогда как PdV_4 с пространственной группой $Im\bar{m}m$ (78.0 GPa) должен обладать самым слабым сопротивлением к деформациям сдвига. Тренд изменения модуля сдвига подобен такому для модуля сжатия рассмотренных тетраборидов, табл. 5. В целом для всех систем имеем соотношение $B > G$; это означает, что параметром, ограничивающим механическую стабильность этих материалов, является модуль сдвига G .

Интересной механической характеристикой материалов является их хрупкое/пластичное поведение, связанное с их обратимой остаточной деформацией и разрушающей способностью. Широко используемая критерий хрупкости/пластичности — индикатор Пуга (отношение G/B) [41]: как известно эмпирически, материал ведет себя как пластичный, если $G/B < 0.5$, и наоборот, если $G/B > 0.5$, материал демонстрирует хрупкость. Кроме того, из коэффициента Пуассона ν следует полезный показатель хрупкого/пластичного поведения: известно, что для хрупких ковалентных материалов эти значения малы, тогда как для пластичных металлических материалов ν обычно составляет 0.33 [42].

Из табл. 5, в которой приведены рассчитанные значения отношения G/B и коэффициента Пуассона ν , мы можем разделить исследуемые тетрабориды $MВ_4$ на три группы (согласно их хрупкому/пластичному поведению). Первая группа включает абсолютное большинство исследованных тетраборидов, которые сочетают хрупкость с металлическими свойствами (см. ниже). Здесь RuB_4 и предсказанный OsB_4 с пространственной группой $Pm\bar{m}n$ обладают максимальной хрупкостью, табл. 5. Вторая группа, состоящая из PdV_4 с пространственными группами $Im\bar{m}m$ и $Pn\bar{m}m$, RhB_4 с пространственной группой $Im\bar{m}m$, а также IrB_4 со структурами типа $Im\bar{m}m$, $Pn\bar{m}m$ и $R-3m$, объединяет пластичные металлические материалы. Наконец, третья группа представлена исключительно PtB_4 с пространственной группой $Im\bar{m}m$, который расположен на границе хрупкого/пластичного перехода. Анализ значений отношения Пуассона показывает доминирующий вклад ковалентных взаимодействий для всех рассмотренных тетраборидов.

Упругая анизотропия (УА) является важным механическим параметром, связанным с возможностью образования микротрещин в материалах. Существуют различные способы оценки УА в кристаллах [43], например, с использованием упругих констант, которые полезны для количественного анализа анизотропии по сжатию или по сдвигу в отдельности.

Для гексагональных кристаллов т.н. анизотропное отношение [44]

$$A = C_{44}/C_{66}$$

может быть использовано в качестве оценки УА по сдвигу; для изотропных материалов $A = 1$. Этот коэффициент показывает (табл. 6), что среди всех исследованных ромбоэдрических тетраборидов IrB_4 принимает максимальную УА, в то время как другие системы с $A < 1.4$ достаточно близки к изотропному пределу.

Более того, анизотропию по сжатию для гексагональных кристаллов можно оценить по соотношению между коэффициентами линейной сжимаемости k_c/k_a [45]:

$$k_c/k_a = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13})/(C_{33} - C_{13}),$$

которое является степенью анизотропии для линейной сжимаемости вдоль направлений a и c ; значение $k_c/k_a = 1$ соответствует изотропной сжимаемости.

Таблица 5. Рассчитанные модули сжимаемость (B , в GPa) и сдвига (G , в GPa), сжатия (β , в 10^{-4} 1/GPa), модули Юнга (Y , в GPa), отношение Пуассона (ν), и коэффициенты Ламе (μ , λ) для различных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	B_V^*	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}
RuB ₄ Pmmn	285.1	278.0	281.6	241.4	220.5	231.0
RuB ₄ R-3m	290.7	271.4	281.1	210.9	195.5	203.2
RuB ₄ Immm	281.7	249.9	265.8	187.6	151.1	169.3
RuB ₄ Pnnm	284.5	265.6	275.1	192.0	166.9	179.5
OsB ₄ Pmmn	306.7	299.9	303.3	256.9	236.1	246.5
			(294 [24]; 293 [25]**)			(218 [24]; 217 [25])
OsB ₄ R-3m	314.1	289.4	301.8	221.7	210.7	216.2
OsB ₄ Immm	253.8	230.3	242.1	183.2	133.4	158.3
OsB ₄ Pnnm	306.3	268.5	287.4	176.2	114.7	145.5
RhB ₄ Pmmn	267.8	261.3	264.6	184.1	172.6	178.3
RhB ₄ R-3m	268.8	249.6	259.2	166.6	151.4	159.0
RhB ₄ Immm	272.8	206.3	239.5	136.5	88.2	112.4
RhB ₄ Pnnm	267.6	232.6	250.1	143.6	124.7	134.1
IrB ₄ Pmmn	314.8	297.6	306.2	179.8	166.8	173.3
IrB ₄ R-3m	286.5	250.6	268.6	138.5	122.5	130.5
IrB ₄ Immm	256.9	220.7	238.8	141.2	90.6	115.9
IrB ₄ Pnnm	285.8	246.5	266.1	140.4	116.8	128.6
PdB ₄ Pmmn	238.7	237.6	238.2	132.2	118.3	125.2
PdB ₄ R-3m	252.2	232.9	242.6	152.7	147.2	149.9
PdB ₄ Immm	200.5	172.3	186.4	89.0	67.0	78.0
PdB ₄ Pnnm	244.4	217.1	230.8	119.0	101.0	110
PtB ₄ Pmmn	259.9	255.4	257.6	145.8	132.9	&139.4
PtB ₄ R-3m	266.3	236.1	251.2	139.4	135.4	137.4
PtB ₄ Immm	218.2	199.6	208.9	118.2	97.3	107.8
PtB ₄ Pnnm	240.3	213.8	227.1	126.2	100.8	113.5

Фаза	β	B_{VRH}/G_{VRH}	Y	ν	μ	λ
RuB ₄ Pmmn	0.355	1.22	544.1	0.178	2.31	1.28
RuB ₄ R-3m	0.356	1.38	491.2	0.209	2.03	1.46
RuB ₄ Immm	0.376	1.57	419.0	0.237	1.69	1.53
RuB ₄ Pnnm	0.363	1.53	442.2	0.232	1.79	1.56
OsB ₄ Pmmn	0.330	1.23	581.9	0.180	2.46	1.39
		1.34 [24]; 1.35 [25]	524 [24]; 522 [25]			
OsB ₄ R-3m	0.331	1.40	523.6	0.211	2.16	1.58
OsB ₄ Immm	0.413	1.53	390.0	0.231	1.58	1.36
OsB ₄ Pnnm	0.348	1.98	373.4	0.283	1.45	1.90
RhB ₄ Pmmn	0.378	1.48	436.9	0.220	1.78	1.46
RhB ₄ R-3m	0.386	1.63	396.0	0.245	1.59	1.53
RhB ₄ Immm	0.418	2.13	291.5	0.297	1.12	1.65
RhB ₄ Pnnm	0.400	1.86	341.4	0.272	1.34	1.61
IrB ₄ Pmmn	0.327	1.77	437.4	0.262	1.73	1.91
IrB ₄ R-3m	0.372	2.06	336.9	0.291	1.31	1.82
IrB ₄ Immm	0.419	2.06	299.3	0.291	1.16	1.62
IrB ₄ Pnnm	0.376	2.07	332.2	0.292	1.29	1.80
PdB ₄ Pmmn	0.420	1.90	319.7	0.276	1.25	1.55
PdB ₄ R-3m	0.412	1.62	373.0	0.244	1.50	1.43
PdB ₄ Immm	0.536	2.39	205.4	0.316	0.78	1.34
PdB ₄ Pnnm	0.433	2.10	284.8	0.294	1.10	1.57
PtB ₄ Pmmn	0.388	1.85	354.2	0.271	1.39	1.65
PtB ₄ R-3m	0.398	1.83	348.7	0.269	1.37	1.60
PtB ₄ Immm	0.479	1.94	275.9	0.280	1.08	1.37
PtB ₄ Pnnm	0.440	2.00	291.9	0.286	1.13	1.51

Примечание. * В приближениях Фойгта (V), Реусса (R) и Фойгта–Реусса–Хилла (VRH), см. текст. ** в скобках приведены результаты других теоретических расчетов [24,25].

Таблица 6. Рассчитанные индексы упругой анизотропии по сжатию или сдвигу ($A_1, A_2, A_3, A_{Ba}, A_{Bc}$ для орторомбических кристаллов, A и k_c/k_a для гексагональных кристаллов; A_B, A_G, A^U) для Pmmn, R-3m, Immm и Pnnm фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	A_1	A_2	A_3	A_{Ba}	A_{Bc}	A_B	A_G	A^U
RuB ₄ Pmmn	0.835	1.319	0.865	1.557	1.412	1.270	4.535	0.501
RuB ₄ Immm	0.702	1.899	0.793	3.873	2.401	5.975	10.781	1.335
RuB ₄ Pnnm	1.616	0.787	1.054	0.515	0.424	3.412	6.984	0.821
OsB ₄ Pmmn	0.884	1.276	0.884	1.570	1.341	1.116	4.228	0.464
OsB ₄ Immm	0.616	2.637	1.278	4.442	2.330	4.843	15.719	1.967
OsB ₄ Pnnm	0.876	1.345	1.167	0.905	0.215	1.226	3.202	2.821
RhB ₄ Pmmn	0.876	1.345	1.167	1.661	1.492	1.226	3.202	0.356
RhB ₄ Immm	0.475	3.060	0.824	10.824	< 0	13.880	21.464	3.055
RhB ₄ Pnnm	1.299	0.622	1.905	0.138	0.138	7.008	7.072	0.912
IrB ₄ Pmmn	0.860	1.495	1.233	2.164	2.074	2.798	3.731	0.445
IrB ₄ Immm	0.421	3.261	1.018	7.739	3.909	7.579	21.823	2.956
IrB ₄ Pnnm	1.282	0.458	1.749	0.115	0.129	7.379	9.167	1.169
PdB ₄ Pmmn	0.609	0.747	1.300	1.216	1.238	0.236	5.545	0.592
PdB ₄ Immm	0.428	2.230	0.554	6.576	2.609	7.573	14.080	1.803
PdB ₄ Pnnm	0.866	0.738	2.026	0.185	0.165	5.914	8.141	1.012
PtB ₄ Pmmn	0.664	1.024	1.357	1.657	1.382	0.871	4.634	0.503
PtB ₄ Immm	0.386	2.001	0.638	2.962	1.408	4.448	9.719	1.170
PtB ₄ Pnnm	0.699	0.574	1.601	0.198	0.251	5.840	11.214	1.387

Фаза	A	k_c/k_a	A_B	A_G	A^U
RuB ₄ R-3m	1.218	0.482	3.429	3.801	0.466
OsB ₄ R-3m	1.172	0.414	4.098	2.545	0.347
RhB ₄ R-3m	1.369	0.434	3.712	4.755	0.576
IrB ₄ R-3m	1.836	0.178	6.675	6.150	0.798
PdB ₄ R-3m	1.149	0.364	3.990	1.828	0.269
PtB ₄ R-3m	1.100	0.182	5.996	1.443	0.274

Полученные значения k_c/k_a сравнимы между собой и изменяются в интервале от 0.178 до 0.482 (табл. 6). Это означает, что сжимаемость в этих тетраборидах вдоль оси c меньше, чем вдоль оси a .

Для орторомбических кристаллов мы рассчитали факторы анизотропии по сдвигу, которые представляют собой меру степени анизотропии межатомных связей в разных плоскостях. Фактор анизотропии по сдвигу для плоскости сдвига $\{100\}$ между направлениями (011) и (010) равен [46]:

$$A_1 = 4C_{44}/(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}),$$

для плоскости сдвига $\{010\}$ между направлениями (101) и (001):

$$A_2 = 4C_{55}/(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}),$$

и для плоскости сдвига $\{001\}$ между направлениями (110) и (010):

$$A_3 = 4C_{66}/(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}).$$

Если значения A_1, A_2 и A_3 равны 1, кристалл является изотропным. Результаты расчетов факторов анизотропии по сдвигу (табл. 6) демонстрируют значительное различие соответствующих значений. Мы обнаружили, что

все тетрабориды существенно анизотропны, а минимальная анизотропия имеет место для RuB₄ и OsB₄.

Конечно, для полного описания анизотропии орторомбических кристаллов, необходимо рассмотреть ее по отношению к линейному модулю сжатия. Соответствующие коэффициенты анизотропии по модулю сжатия вдоль a и c осей по отношению к b оси могут оцениваться как [34]:

$$A_{Ba} = B_a/B_b = \alpha,$$

и

$$A_{Bc} = B_c/B_b = \alpha/\beta,$$

где

$$\alpha = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{13})(C_{22} - C_{12}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})},$$

$$\beta = \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{12} - C_{23})(C_{13} - C_{23})}.$$

Вычисленные значения A_{Ba} и A_{Bc} показаны в табл. 6. По результатам расчетов можно утверждать, что рассмотренные орторомбические тетрабориды должны быть сильно анизотропными, особенно с кристаллической структурой типов Immm и Pnnm.

Помимо коэффициентов анизотропии, связанных с упругими константами, мы также приняли во внимание анизотропию, идущую от эффективных модулей упругости в пределах Фойгта и Реусса. Например, для количественного определения UA , был предложен так называемый универсальный индекс анизотропии [47]:

$$A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6,$$

для изотропных кристаллов $A^U = 0$, отклонения A^U от нуля определяют имеющуюся UA .

Наконец, долю UA для поликристаллических материалов по сжатию (A_B) и сдвигу (A_G) можно оценить следующим образом [48]:

$$A_B = (B_V - B_R)/(B_V + B_R) \times 100$$

и

$$A_G = (G_V - G_R)/(G_V + G_R) \times 100.$$

В этих выражениях значения $A_B = 0$ и $A_G = 0$ соответствуют упругой изотропности кристалла, в то время как значения 100% определяют наибольшую возможную анизотропию.

Полученные значения A^U , A_B и A_G приведены в табл. 6. Показано, что минимальные значения A^U принимаются для тетраборидов с пространственными группами $R\bar{3}m$ и $R-3m$, а наибольшая анизотропия имеет место для RhB_4 и IrB_4 с пространственной группой $Im\bar{3}m$. Также из табл. 6 видно, что для всех орторомбических MB_4 систем $A_B < A_G$, предполагая, что для всех этих тетраборидов анизотропия по сдвигу намного больше, чем анизотропия по сжатию. Противоположный случай реализуется в ромбоэдрических системах, для которых A_B превосходит или сопоставима с A_G .

На следующем шаге мы упрощенно оценили микротвердость по Виккерсу (H_V) тетраборидов. В настоящее время предложен набор эмпирических соотношений между H_V и модулями упругости [49,50]. Так, в модели Тетера [51] микротвердость оценивалась из модуля сдвига $H_{V1} = 0.1769G - 2.899$. Подобные линейные выражения были введены Джиангом и др. [52,53]: $H_{V2} = 0.1475G$, $H_{V3} = 0.0607Y$. Помимо этого, была предложена более реалистичная модель Чена и др. [54], чтобы предсказать микротвердость из соотношения Пуа ($k = G/B$) и модуля сдвига (G): $H_{V4} = 2(k^2G)^{0.585} - 3$. Результаты расчетов с использованием этих соотношений и соответствующие средние значения H_V составляют табл. 7.

Эти данные показывают, что для рассмотренных серий тетраборидов $H_V > 10$ GPa, то есть эти соединения являются твердыми материалами. В то же время все значения $H_V < 40$ GPa также меньше рекордного значения $H_V \sim 46$ GPa для приготовленного гексагонального WB_4 [9]. Это означает, что данные тетрабориды нельзя рассматривать как сверхтвердые материалы. Мы обнаружили, что OsB_4 с пространственной группой $R\bar{3}m$ ($H_V = 37.2$ GPa) и изоструктурный RuB_4

Таблица 7. Результаты различных оценок микротвердости по Виккерсу [54-57] и соответствующие средние значения (H_{Vi} и H_V , в GPa) для рассмотренных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	H_{V1}	H_{V2}	H_{V3}	H_{V4}	H_V
$RuB_4R\bar{3}m$	38.0	34.1	33.0	35.3	35.1
RuB_4R-3m	33.0	30.0	29.8	27.6	30.1
$RuB_4Im\bar{3}m$	27.1	25.0	25.4	20.7	24.6
RuB_4Pnnm	28.9	26.5	26.8	22.3	26.1
$OsB_4R\bar{3}m$	40.7	36.4	35.3	36.3	37.2
OsB_4R-3m	35.3	31.9	31.8	28.4	31.9
$OsB_4Im\bar{3}m$	25.1	23.3	23.7	20.5	23.2
OsB_4Pnnm	22.8	21.4	22.7	13.6	20.1
$RhB_4R\bar{3}m$	28.6	26.3	26.5	23.1	26.2
RhB_4R-3m	25.2	23.4	24.0	18.9	22.9
$RhB_4Im\bar{3}m$	17.0	16.6	17.7	10.1	15.3
RhB_4Pnnm	20.8	19.8	20.7	13.9	18.8
$IrB_4R\bar{3}m$	27.8	25.6	26.6	18.0	24.5
IrB_4R-3m	20.2	19.2	20.4	11.9	17.9
$IrB_4Im\bar{3}m$	17.6	17.1	18.2	10.8	15.9
IrB_4Pnnm	19.9	19.0	20.2	11.6	17.7
$PdB_4R\bar{3}m$	19.2	18.5	19.4	12.9	17.5
PdB_4R-3m	23.6	22.1	22.6	18.3	21.7
$PdB_4Im\bar{3}m$	10.9	11.6	12.5	6.2	10.3
PdB_4Pnnm	16.6	16.2	17.3	10.1	15.1
$PtB_4R\bar{3}m$	21.8	20.6	21.5	14.5	19.6
PtB_4R-3m	21.4	20.3	21.2	14.6	19.4
$PtB_4Im\bar{3}m$	16.2	15.9	16.7	11.3	15.0
PtB_4Pnnm	17.2	16.7	17.7	11.2	15.7

($H_V = 35.1$ GPa) имеют максимальную твердость среди всех MB_4 .

Отметим, что наши данные для OsB_4 с пространственной группой $R\bar{3}m$ выше, чем аналогичные результаты расчетов $H_V = 28$ GPa [24] на основе полуэмпирической модели Шимукека [55], в которой использовалось понятие прочности связей и предполагающейся более точной. Хорошо известно, что твердость является макроскопическим параметром, который экспериментально характеризуется глубиной проникновения индентора; он зависит от методов измерения, температуры и т.д. и управляется многими внутренними (сила связи, энергия когезии, тип кристаллической структуры и др.) и внешними (дефекты, примеси, поля напряжений, морфология и др.) условиями, см. [56-58]. Тем не менее мы надеемся, что проведенные оценки микротвердости являются информативными по крайней мере в контексте ее относительного изменения.

Рассчитанные упругие параметры тесно связаны с другими фундаментальными свойствами материалов, такими как температура Дебая (θ_D) и средняя скорость звука (v_m). Хорошо известно, что дебаевская температура относится к наиболее важным тепловым характеристикам кристаллов и разделяет области высоких и низких температур, когда при $T < \theta_D$ колебательные возбуждения возникают в основном из акустических

Таблица 8. Рассчитанные поперечные, продольные и средние скорости звука (v_t , v_l , v_m , в м/с), температура Дебая (θ_D , в К) и коэффициенты решеточной теплоемкости (β , в 10^{-4} J/K⁴/mole) для исследованных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	v_t	v_l	v	θ_D	β
RuB ₄ Pmmm	6264	10007	6899	1021	0.091
RuB ₄ R-3m	5825	9602	6437	958	0.110
RuB ₄ Immm	5474	9327	6068	886	0.140
RuB ₄ Pnnm	5604	9488	6209	909	0.129
OsB ₄ Pmmm	5126	8208	5647	832	0.169
	(5078 [25]*)	(8131 [25])	(5595 [25])	(781 [25])	
OsB ₄ R-3m	4756	7857	5257	779	0.205
OsB ₄ Immm	4297	7270	4761	680	0.308
OsB ₄ Pnnm	3962	7207	4416	648	0.357
RhB ₄ Pmmm	5531	9283	6123	900	0.133
RhB ₄ R-3m	5182	8921	5750	849	0.095
RhB ₄ Immm	4562	8493	5094	729	0.250
RhB ₄ Pnnm	4800	8583	5343	785	0.201
IrB ₄ Pmmm	4336	7635	4821	704	0.279
IrB ₄ R-3m	3732	6873	4164	611	0.425
IrB ₄ Immm	3689	6796	4116	585	0.484
IrB ₄ Pnnm	3748	6914	4182	609	0.430
PdB ₄ Pmmm	4705	8462	5239	756	0.225
PdB ₄ R-3m	4998	8585	5544	816	0.179
PdB ₄ Immm	3871	7469	4333	608	0.432
PdB ₄ Pnnm	4385	8123	4895	709	0.273
PtB ₄ Pmmm	3994	7125	4446	635	0.379
PtB ₄ R-3m	3866	6873	4301	625	0.398
PtB ₄ Immm	3624	6555	4038	565	0.539
PtB ₄ Pnnm	3610	6591	4025	574	0.513

Примечание. * В скобках приводятся другие теоретические результаты [25].

Таблица 9. Полная ширина валентной зоны (E_v , в eV), полные и парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, $N^l(E_F)$, в states/eV/form. unit) и коэффициенты электронной теплоемкости (γ , в mJ/K²/mole) для четырех MB_4 фаз ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Фаза	E_v	$N(E_F)$	$N^{Ms+p}(E_F)$	$N^{Md}(E_F)$	$N^{B2p}(E_F)$	γ
RuB ₄ Pmmm	15.21	0.221	0.001	0.090	0.048	0.523
RuB ₄ R-3m	16.58	1.094	0.005	0.753	0.072	2.591
RuB ₄ Immm	14.19	1.423	0.008	0.492	0.303	3.370
RuB ₄ Pnnm	15.12	0.953	0.010	0.342	0.196	2.257
OsB ₄ Pmmm	15.82	0.247	0.001	0.094	0.052	0.585
OsB ₄ R-3m	17.12	1.028	0.007	0.548	0.112	2.434
OsB ₄ Immm	14.16	1.130	0.010	0.301	0.279	2.676
OsB ₄ Pnnm	15.76	1.175	0.015	0.538	0.164	2.782
RhB ₄ Pmmm	15.51	1.096	0.017	0.452	0.202	2.595
RhB ₄ R-3m	16.23	1.790	0.024	0.876	0.280	4.239
RhB ₄ Immm	13.67	1.423	0.008	0.493	0.304	3.370
RhB ₄ Pnnm	14.80	2.066	0.025	0.765	0.442	4.892
IrB ₄ Pmmm	16.18	1.022	0.018	0.433	0.164	2.420
IrB ₄ R-3m	16.65	2.619	0.035	1.308	0.352	6.202
IrB ₄ Immm	14.33	1.815	0.018	0.518	0.427	4.298
IrB ₄ Pnnm	15.48	2.324	0.026	0.823	0.486	5.503
PdB ₄ Pmmm	15.47	0.952	0.015	0.257	0.210	2.253
PdB ₄ R-3m	16.37	0.682	0.012	0.162	0.172	1.614
PdB ₄ Immm	13.30	1.065	0.008	0.333	0.234	2.520
PdB ₄ Pnnm	14.42	1.281	0.015	0.404	0.284	3.032
PtB ₄ Pmmm	15.75	0.860	0.017	0.212	0.188	2.035
PtB ₄ R-3m	16.33	0.931	0.016	0.228	0.231	2.203
PtB ₄ Immm	13.82	0.903	0.007	0.264	0.202	2.137
PtB ₄ Pnnm	14.84	0.970	0.017	0.247	0.230	2.296

Таблица 10. Полученный вклад различных M d -орбиталей в плотность состояний на уровне Ферми ($N^l(E_F)$, в states/eV/form.unit) для четырех рассмотренных фаз тетраборидов MB_4 ($M = Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$) из FLAPW-GGA-расчетов

Фаза	$N_z^{Md2}(E_F)$	$N_{x-y}^{Md22}(E_F)$	$N_{xy}^{Md}(E_F)$	$N_{xz}^{Md}(E_F)$	$N_{yz}^{Md}(E_F)$
RuB ₄ Pmmm	0.004	0	0.029	0.013	0.044
RuB ₄ R-3m	0.079	0.633		0.041	
RuB ₄ Immm	0.090	0.093	0.116	0.050	0.143
RuB ₄ Pnnm	0.041	0.145	0.068	0.054	0.034
OsB ₄ Pmmm	0.007	0.001	0.024	0.012	0.050
OsB ₄ R-3m	0.125	0.372		0.051	
OsB ₄ Immm	0.036	0.159	0.031	0.042	0.033
OsB ₄ Pnnm	0.315	0.107	0.049	0.039	0.028
RhB ₄ Pmmm	0.138	0.145	0.025	0.100	0.044
RhB ₄ R-3m	0.600	0.227		0.049	
RhB ₄ Immm	0.090	0.093	0.117	0.050	0.143
RhB ₄ Pnnm	0.120	0.293	0.119	0.151	0.082
IrB ₄ Pmmm	0.129	0.182	0.020	0.068	0.034
IrB ₄ R-3m	0.728	0.515		0.065	
IrB ₄ Immm	0.080	0.202	0.085	0.054	0.097
IrB ₄ Pnnm	0.120	0.294	0.089	0.220	0.100
PdB ₄ Pmmm	0.082	0.040	0.029	0.088	0.018
PdB ₄ R-3m	0.047	0.071		0.044	
PdB ₄ Immm	0.013	0.027	0.162	0.073	0.058
PdB ₄ Pnnm	0.026	0.051	0.128	0.126	0.073
PtB ₄ Pmmm	0.066	0.044	0.027	0.060	0.015
PtB ₄ R-3m	0.087	0.093		0.048	
PtB ₄ Immm	0.025	0.010	0.125	0.057	0.047
PtB ₄ Pnnm	0.022	0.043	0.071	0.070	0.041

Фаза	$N_x^{Bp}(E_F)$	$N_y^{Bp}(E_F)$	$N_z^{Bp}(E_F)$
RuB ₄ Pmmm	0.014	0.002	0.032
RuB ₄ R-3m		0.041	0.031
RuB ₄ Immm	0.150	0.083	0.070
RuB ₄ Pnnm	0.062	0.082	0.052
OsB ₄ Pmmm	0.018	0.004	0.030
OsB ₄ R-3m		0.071	0.041
OsB ₄ Immm	0.078	0.126	0.075
OsB ₄ Pnnm	0.058	0.050	0.056
RhB ₄ Pmmm	0.107	0.035	0.060
RhB ₄ R-3m		0.173	0.107
RhB ₄ Immm	0.150	0.084	0.070
RhB ₄ Pnnm	0.168	0.153	0.121
IrB ₄ Pmmm	0.084	0.029	0.051
IrB ₄ R-3m		0.233	0.119
IrB ₄ Immm	0.189	0.153	0.085
IrB ₄ Pnnm	0.181	0.170	0.135
PdB ₄ Pmmm	0.084	0.062	0.064
PdB ₄ R-3m		0.122	0.050
PdB ₄ Immm	0.058	0.060	0.116
PdB ₄ Pnnm	0.078	0.051	0.155
PtB ₄ Pmmm	0.068	0.058	0.062
PtB ₄ R-3m		0.165	0.066
PtB ₄ Immm	0.032	0.056	0.114
PtB ₄ Pnnm	0.057	0.047	0.126

мод. Температуру Дебая можно рассчитать [59], используя среднюю скорость звука как:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{-1/3} v_m,$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана соответственно, n — общее число атомов на формульную единицу, ρ — плотность, N_A — число Авогадро, а M — молярная масса соединения. В свою очередь, средняя скорость звука определяется как:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}.$$

Здесь v_t и v_l — поперечная и продольная скорости звука соответственно

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}.$$

Рассчитанные значения θ_D , v_m , v_t и v_l приведены в табл. 8. Наибольшее значение v_m предсказано для RuB₄ фаз.

Оцененные температуры Дебая тетраборидов изменяются в интервале от 565 К для PtB₄ с пространственной группой Immm до 1021 К для RuB₄ с пространственной группой Pmmm. Эти значения в целом сравнимы с θ_D для моноборидов и тетраборидов тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов, см. например [14,28]. Более того, результат для предсказанного OsB₄ с пространственной группой Pmmm близок к полученному в работе [25], расхождение составляет ~ 6%.

Расчеты упругих констант и электронной структуры позволяют определить теплоемкость (C_p) для металлических (см. ниже) тетраборидов в низкотемпературной области как

$$C_p(T) = \gamma T + \beta T^3,$$

где γ и β — коэффициенты электронной и решеточной теплоемкостей.

Мы рассчитывали коэффициент γ в приближении свободных электронов как:

$$\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k^2,$$

где $N(E_F)$ — полная плотность состояний на уровне Ферми E_F , k — постоянная Больцмана. Коэффициент β рассчитывался как

$$\beta = (12\pi^4 R n) / 5\theta_D^3$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная и n — полное число атомов на формульную единицу.

Рассчитанные значения низкотемпературных коэффициентов теплоемкости γ и β представлены в табл. 8, 9. Так, мы можем заключить, что максимальное значение C_p будет ожидаться для PtB₄ с пространственными группами Immm и Pnnm.

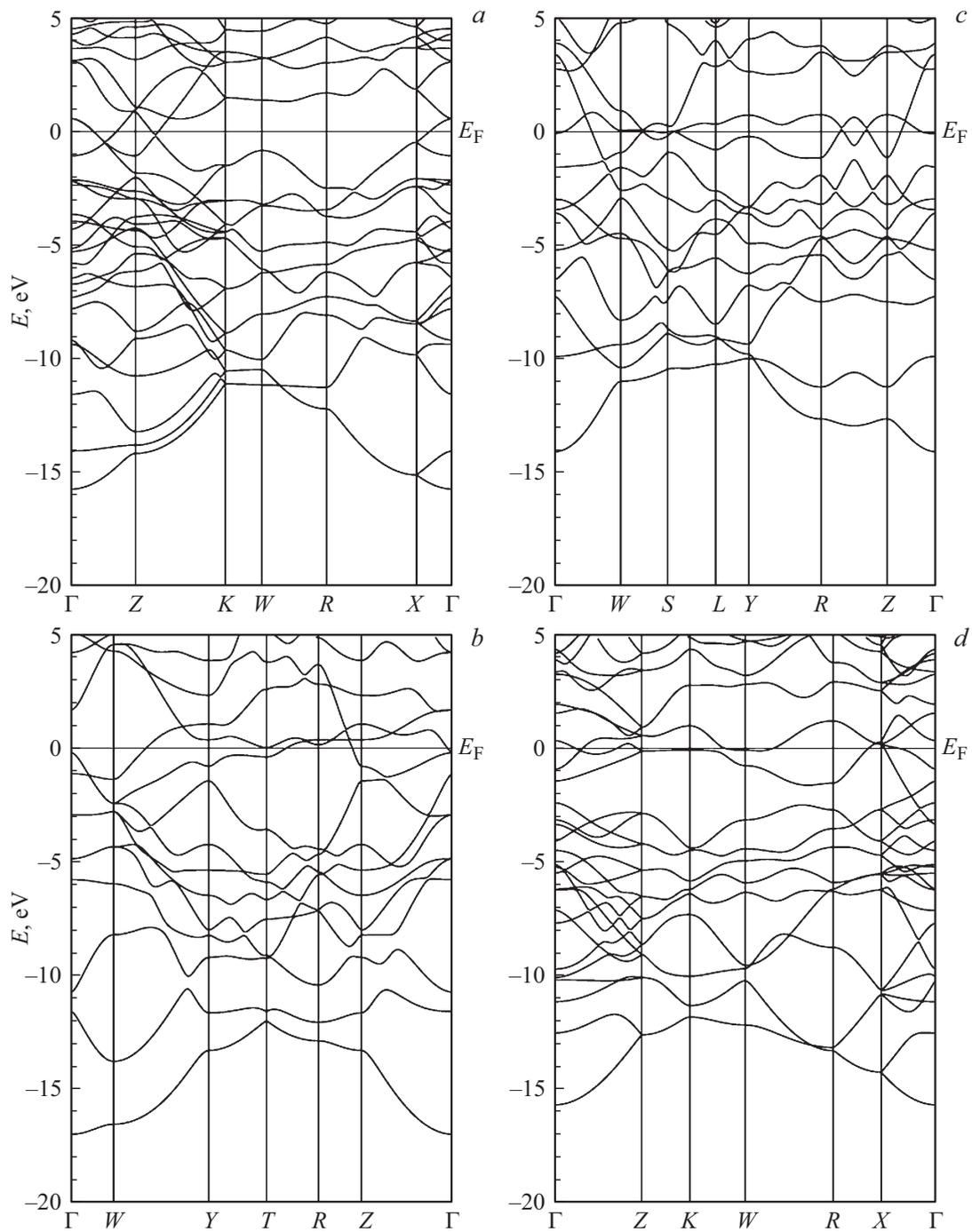


Рис. 2. Зонные структуры вдоль высокосимметричных направлений в зоне Бриллюэна для четырех фаз OsB_4 (a — $Pmmn$, b — $R-3m$, c — $Immm$, d — $Pnnm$).

Далее обсудим результаты наших расчетов электронной структуры MB_4 -фаз, которые перечислены в табл. 9 и 10. На рис. 2 в качестве примера также представлены зонные структуры OsB_4 -фаз. Видно, что высокодисперсные зоны пересекают уровень Ферми, определяя металлический тип проводимости этих материалов. Полная ширина валентной зоны тетраборида OsB_4 значительно изменяется в зависимости от его кристаллической структуры от ~ 14.1 eV для структуры типа $Immm$ до

~ 17.1 eV для структуры типа $R-3m$. Аналогичный вывод можно сделать и для других тетраборидов, табл. 9.

На рис. 3–5 представлены полная и парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) для всех тетраборидов MB_4 ($M = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Как правило, ПЭС для всех этих фаз весьма схожи и будут кратко рассмотрены на примере OsB_4 с пространственной группой $Pmmn$. В его валентном спектре выделяются две основные области. Первая группа полос, лежащая от

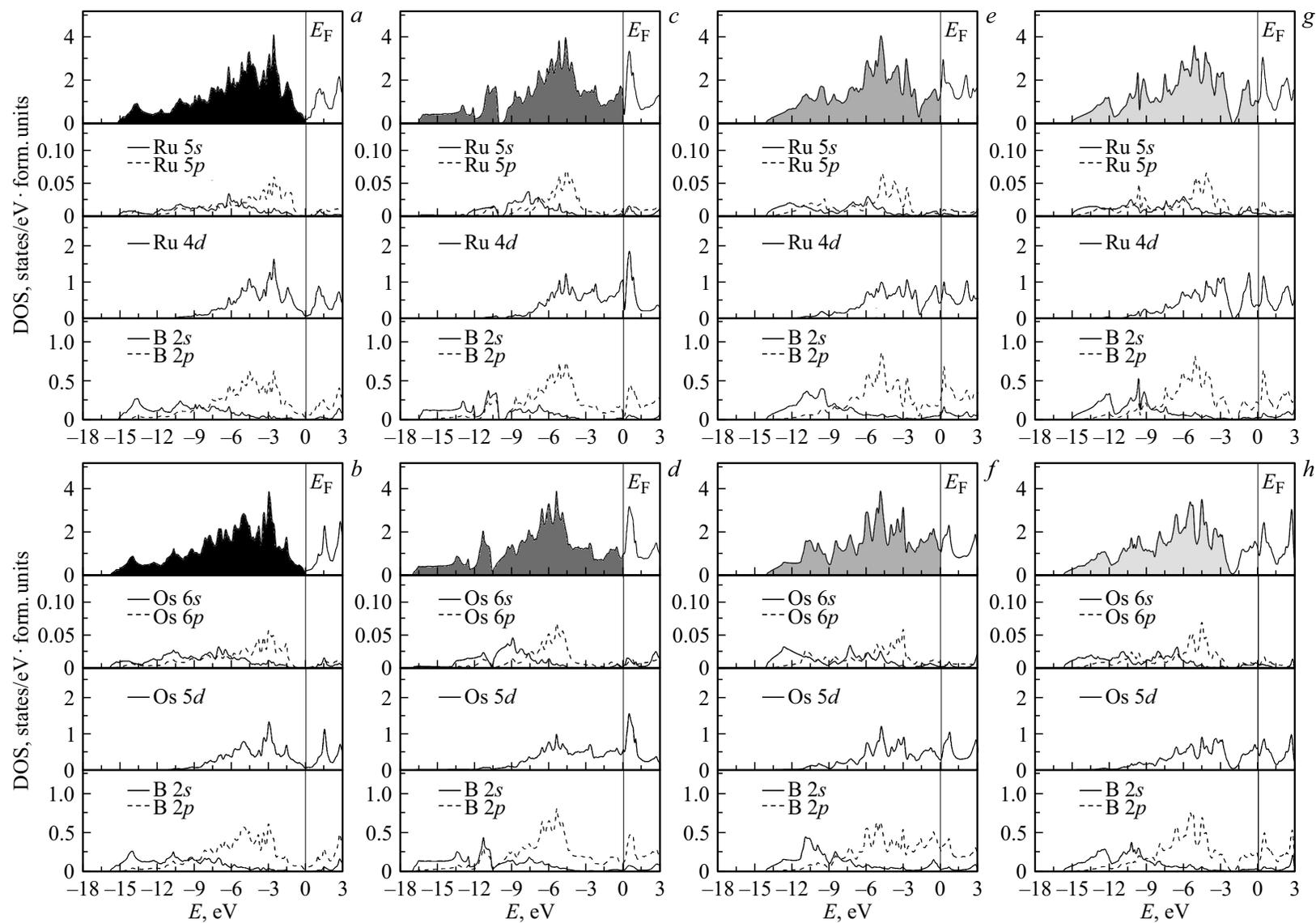


Рис. 3. Полные (вверху) и парциальные плотности электронных состояний для четырех фаз RuB_4 и OsB_4 (a, b — Pmmn; c, d — R-3m; e, f — Immm; g, h — Pnnm).

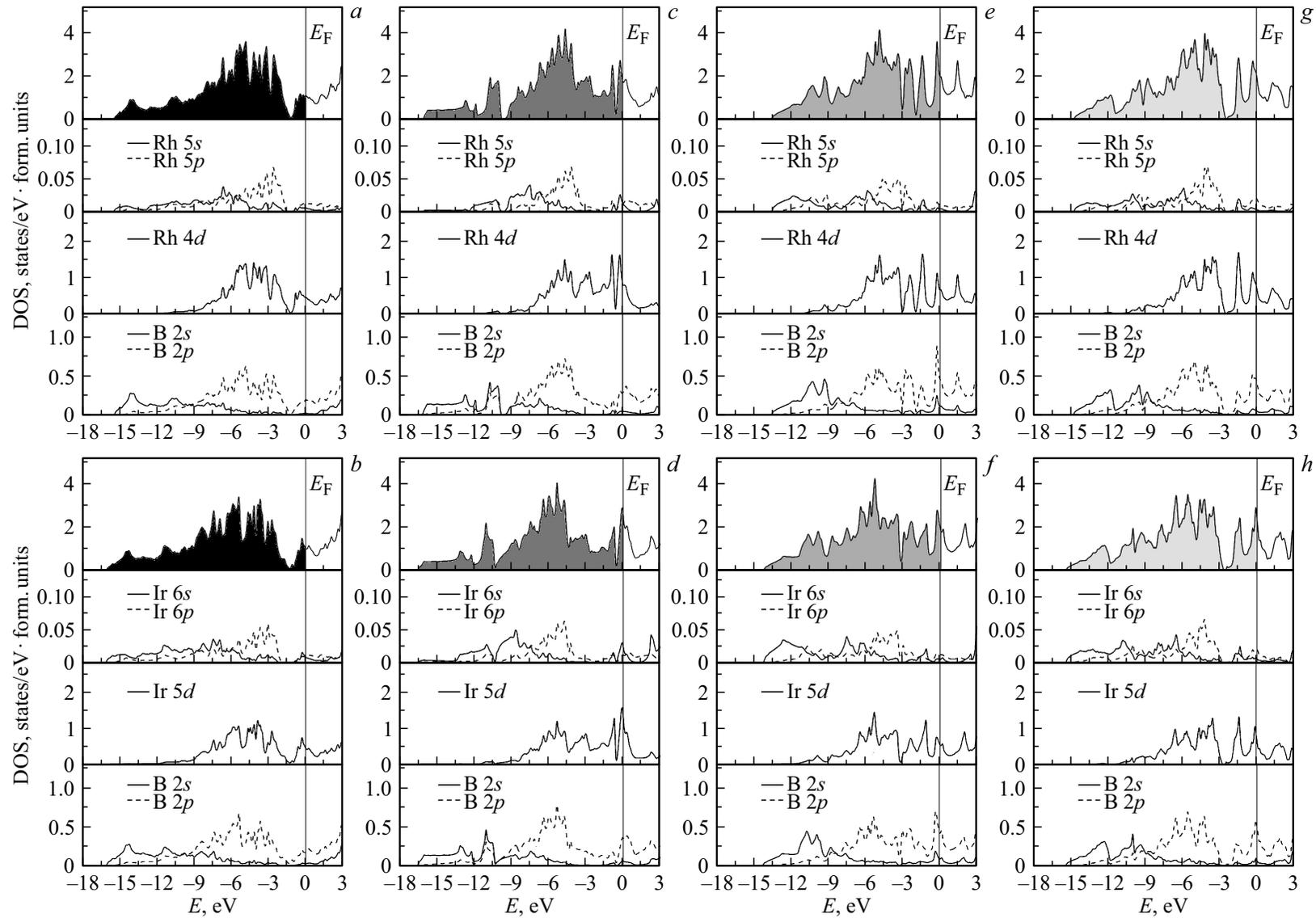


Рис. 4. Полные (вверху) и парциальные плотности электронных состояний для четырех фаз RhB_4 и IrB_4 (a, b — Pmmn; c, d — R-3m; e, f — Immm; g, h — Pnnm).

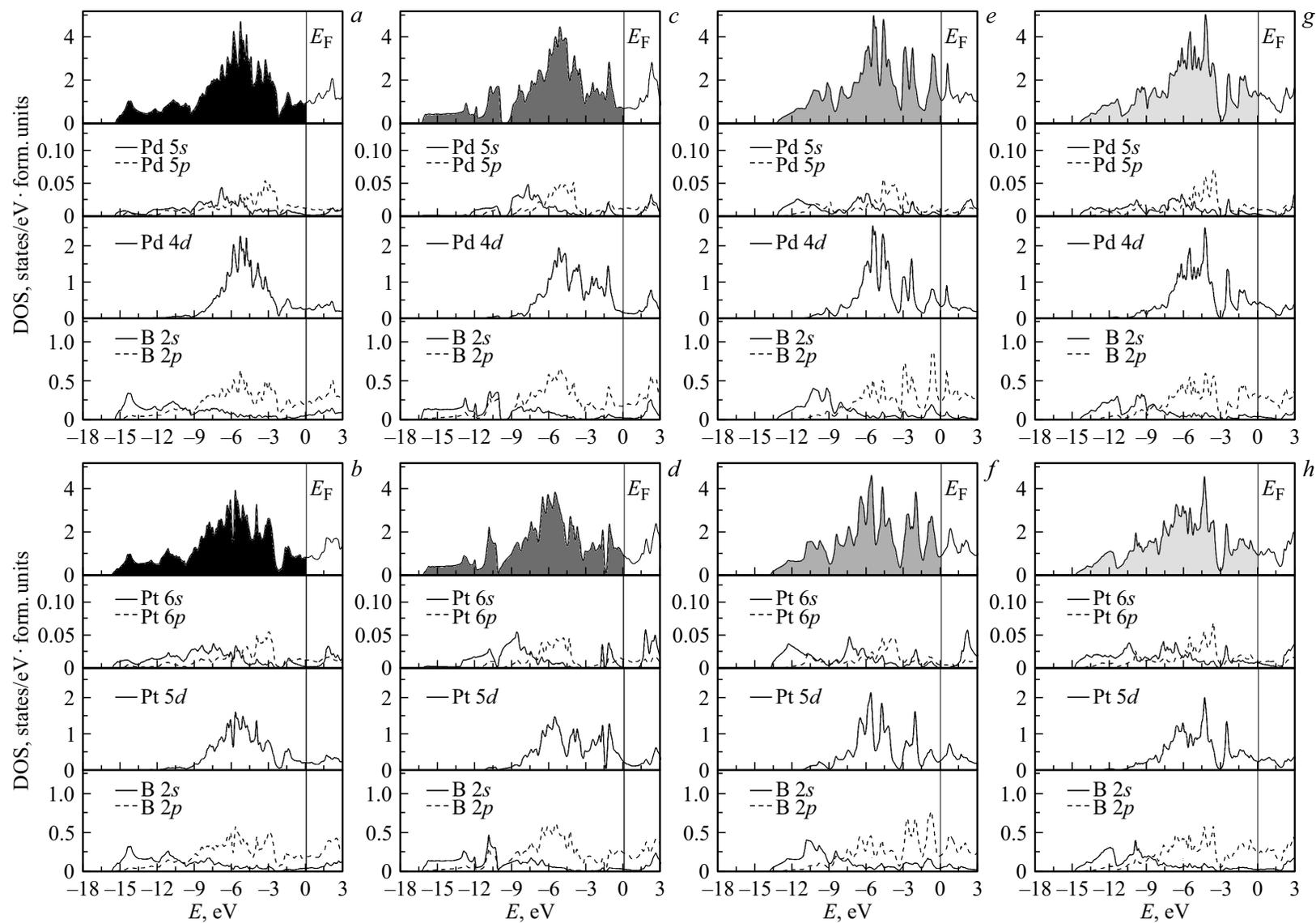


Рис. 5. Полные (вверху) и парциальные плотности электронных состояний для четырех фаз PdB_4 и PtB_4 (a, b — Pmmn ; c, d — R-3m ; e, f — Immm ; g, h — Pnnm).

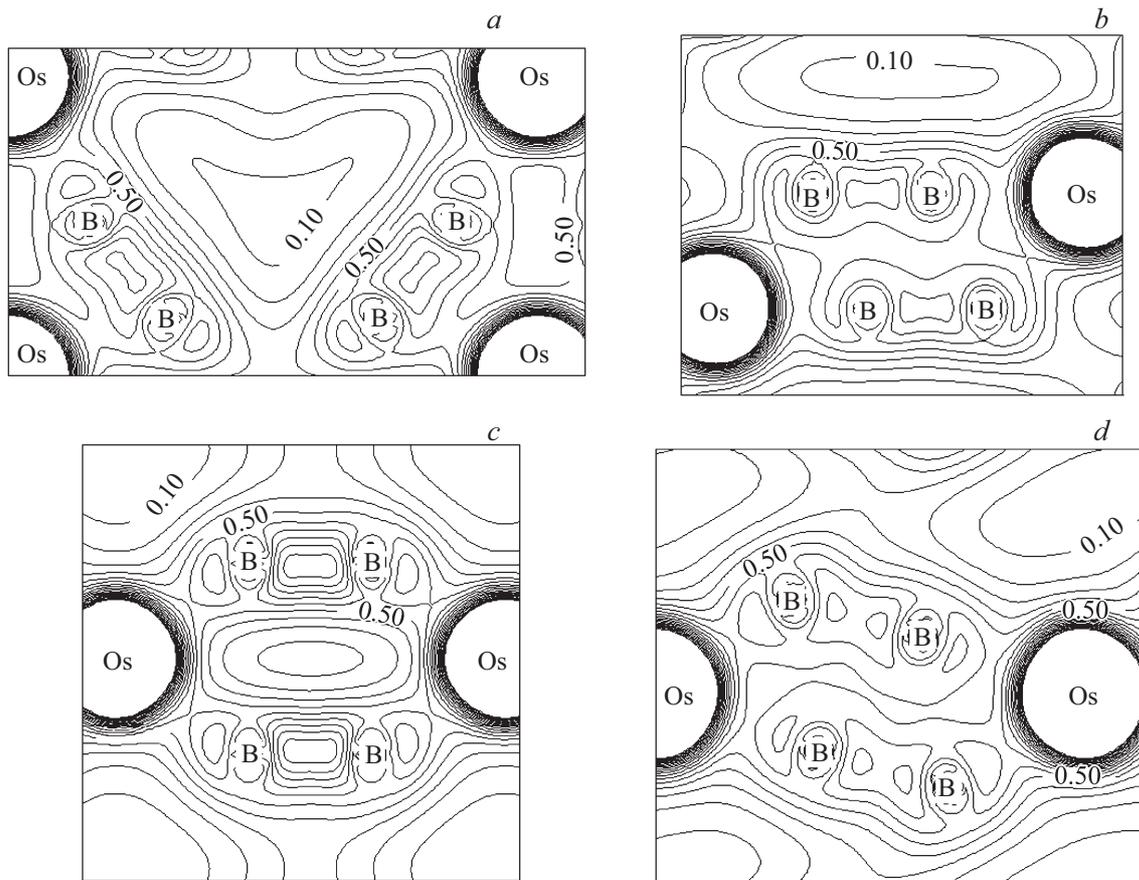


Рис. 6. Зарядовая плотность валентных состояний для четырех OsB_4 фаз: *a* — Pmmn в плоскости (010); *b* — R-3m в плоскости (111); *c* — Immm в плоскости (001); *d* — Rnm в плоскости (001). Разность между изоэлектронными контурами составляет $0.1e/\text{\AA}^3$.

–17 eV до –9 eV ниже E_F , возникает в основном из В $2s$ - и В $2p$ -состояний. Она непосредственно примыкает ко второй группе полос, располагающейся в диапазоне от –9 eV до E_F ; эта часть сформирована преимущественно гибридованными В $2p$ - и Os $5d$ -состояниями, которые ответственны за образование направленных М–В-связей, также как и некоторый вклад от В $2s$ -состояний.

Разница в электронных спектрах тетраборидов идет от околофермиевской ПЭС $N(E_F)$, табл. 9. Для RuB_4 и OsB_4 с пространственной группой Pmmn ПЭС на уровне Ферми попадает в псевдощель между связывающими и антисвязывающими состояниями, что указывает на стабильность соединений (см. выше). Соответствующие значения $N(E_F)$ близки друг к другу и довольно малы, см. табл. 9. В то же время для других тетраборидов E_F пересекает более высокоэнергетическую часть спектра. В последовательности RuB_4 (OsB_4) \rightarrow RhB_4 (IrB_4) \rightarrow PdB_4 (PtB_4) E_F смещается в область антисвязывающих состояний из-за увеличения концентрации валентных электронов. В результате в целом значение $N(E_F)$ увеличивается, а стабильность тетраборидов снижается. Так, наибольшее значение $N(E_F) = 2.619 \text{ states/eV/form.unit}$ получается для IrB_4 с пространственной группой R-3m .

Анализ парциального состава прифермиевских состояний открывает доминирование М $4d$ -, $5d$ -состояний ($\sim 35 - 50\%$) со значительным добавлением В $2p$ -состояний (до $\sim 20\%$). Вклад от М s , p -состояний, так же как и от В $2s$ -состояний, незначителен. В то же время пять М d -орбиталей (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и три В p -орбитали (p_x , p_y , p_z) ведут себя по-разному около уровня Ферми в соответствии с кристаллической структурой и составом конкретного тетраборида, см. табл. 10.

Далее рассмотрим картину межатомных взаимодействий в исследованных тетраборидах. Рассчитанное распределение зарядовой плотности валентных состояний в различных кристаллографических плоскостях для тетраборидов Os приведено на рис. 6. Полученные структурные данные позволяют сделать предварительные предположения о системе межатомных связей в MB_4 , которые будут разобраны на примере OsB_4 . Рассчитанные минимальные расстояния Os–В (2.13–2.24 Å) близки к сумме ковалентных радиусов этих атомов (2.28 Å [60]), и этот факт свидетельствует о формировании прямых ковалентных связей Os–В. Аналогичный вывод следует для минимальных расстояний В–В (1.64–1.90 Å) в OsB_4 , табл. 2. Кроме того, полученные расстояния

Os–Os от 2.94 Å для OsB₄ с пространственной группой R-3m до 3.83 Å для него с пространственной группой Pmmn становятся длиннее в сравнении с металлическим Os (2.68 Å), и это означает ослабление соответствующих связей Os–Os в тетраборидах.

Характер ковалентных связей в OsB₄ может быть хорошо понят из построенной ПЭС. Как показано на рис. 3, В 2*p*- и Os 5*d*-состояния в данных тетраборидах гибридизуются. Также видно, что между В 2*s*- и В 2*p*-состояниями имеет место еще одна гибридизация. Помимо этого, данные сильные ковалентные связи Os–В и В–В также хорошо видны на рис. 6 из-за соответствующего расположения контуров зарядовой плотности.

Кроме того, мы наблюдаем наличие металлических взаимодействий Os–Os, которые обусловлены Os 5*d*-состояниями вблизи E_F . Эти состояния ответственны за металлические свойства данных тетраборидов. Наконец, между атомами Os и В должны возникать некоторые ионные взаимодействия ввиду их различной электроотрицательности, а, следовательно, и присутствовать соответствующий электронный перенос на атомы В.

4. Заключение

С использованием первопринципных FLAPW–GGA-расчетов впервые проведено систематическое изучение структурных, упругих и электронных свойств, а также межатомных взаимодействий для ряда ромбоэдрических и орторомбических тетраборидов MB₄, где $M = \text{Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt}$.

Было установлено, что среди всех исследованных тетраборидов наиболее устойчивыми являются соединения с пространственными группами Pmmn (RuB₄, OsB₄) и R-3m (RhB₄, IrB₄, PdB₄, PtB₄). Их рассчитанные энергии формирования отрицательны за исключением PtB₄, что дает намек на возможность их получения при нормальных условиях. Напротив, для всех тетраборидов с пространственной группой Immm $E_{\text{form}} > 0$, и синтез этих фаз является маловероятным.

Полученные данные показывают, что все исследованные тетрабориды являются механически стабильными, а параметром, ограничивающим их стабильность, является модуль сдвига G . Обнаружено, что среди всех рассмотренных тетраборидов PtB₄ с пространственной группой Immm находится на границе хрупкопластичного перехода, тогда как остальные тетрабориды делятся на пластичные металлические материалы (Immm и Pnmn PdB₄, Immm RhB₄, а также Immm, Pnmn и R-3m IrB₄) и хрупкие металлические материалы (все остальные).

Оценки индексов упругой анизотропии показывают более высокие значения анизотропии при сдвиге, чем при сжатии для орторомбических систем. Тем не менее в ромбоэдрических системах анизотропия по сжатию

превышает или сравнима с такой при сдвиге. В целом минимальная упругая анизотропия получается для тетраборидов с пространственными группами Pmmn и R-3m, а наибольшая анизотропия следует для RhB₄ и IrB₄ с пространственной группой Immm. Мы также предсказали, что все эти тетрабориды представляют собой твердые материалы с $H_V > 10$ GPa. Кроме того, были проведены численные оценки температуры Дебая, скоростей звука, низкотемпературных коэффициентов электронной и решеточной теплоемкости.

Наши FLAPW–GGA-расчеты электронной структуры тетраборидов показали, что все они являются металлоподобными, а межатомные взаимодействия в них можно характеризовать в основном как смесь ковалентных M –В-, В–В- и металлических M – M -компонент.

Конечно, наши результаты являются предсказательными и ждут своего экспериментального подтверждения. Мы выражаем надежду, что наши теоретические расчеты будут стимулировать дальнейшие усилия по получению этого очень многообещающего семейства материалов.

Список литературы

- [1] R.W. Cumberland, M.B. Weinberger, J.J. Gilman, S.M. Clark, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7264 (2005).
- [2] M. Hebbache, L. Stuparevic, D. Zivkovic. *Solid State Commun.* **139**, 227 (2006).
- [3] R.B. Kaner, J.J. Gilman, S.H. Tolbert. *Science* **308**, 1268 (2005).
- [4] J.J. Gilman, R.W. Cumberland, R.B. Kaner. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* **24**, 1 (2006).
- [5] J.B. Levine, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3519 (2009).
- [6] H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.B. Levine, A. Kavner, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. *Science* **316**, 436 (2007).
- [7] X.Q. Chen, C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196403 (2008).
- [8] J.V. Rau, A. Latini. *Chem. Mater.* **21**, 1407 (2009).
- [9] Q.F. Gu, G. Krauss, W. Steurer. *Adv. Mater.* **20**, 3620 (2008).
- [10] M. Wang, Y. Liu, T. Cui, Y. Ma, G. Zou. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 101905 (2008).
- [11] V. Kalamse, S. Gaikwad, A. Chaudhari. *Bull. Mater. Sci.* **33**, 233 (2010).
- [12] B. Kharat, S.B. Desmukh, A. Chaudhari. *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 1103 (2009).
- [13] Y. Wang, W. Chen, X. Chen, H.Y. Liu, Z.H. Ding, Y.M. Ma, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang. *J. All. Comp.* **538**, 115 (2012).
- [14] X.W. Xu, K. Fu, L.L. Li, Z.M. Lu, X.H. Zhang, Y. Fan, J. Lin, G.D. Liu, H.Z. Luo, C.C. Tang. *Physica B* **419**, 105 (2013).
- [15] T. Yao, Y. Wang, H. Li, J. Lian, J. Zhang, H. Gou. *Comp. Mater. Sci.* **65**, 302 (2008).
- [16] W. Chen, J.Z. Jiang. *Solid State Commun.* **150**, 2093 (2010).
- [17] S. Aydin, M. Simsek. *Phys. Rev. B* **80**, 134107 (2009).
- [18] X.Q. Chen, C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196403 (2008).

- [19] S. Chiodo, H.J. Gotsis, N. Russo, E. Sicilia. Chem. Phys. Lett. **425**, 311 (2006).
- [20] H.Y. Chung, M.B. Weinberger, J.M. Yang, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. Appl. Phys. Lett. **92**, 261904 (2008).
- [21] Y. Liang, B. Zhang. Phys. Rev. B **76**, 132101 (2007).
- [22] X.F. Hao, Y.H. Xu, Z.J. Wu, D.F. Zhou, X.J. Liu, X.Q. Cao, J. Meng. Phys. Rev. B **74**, 224112 (2006).
- [23] F. Lin, K. Wu, J. He, R. Sa, Q. Li, Y. Wei. Chem. Phys. Lett. **494**, 31 (2010).
- [24] M. Zhang, H. Yan, G. Zhang, H. Wang. J. Phys. Chem. C **116**, 4293 (2012).
- [25] H.-Y. Yan, M.-G. Zhang, D.-H. Huang, Q. Wie. Solid State Sci. **18**, 17 (2013).
- [26] B. Wang, D.Y. Wang, Y.X. Wang. J. All. Comp. **573**, 20 (2013).
- [27] M. Zhang, H. Yan, Q. Wei, H. Wang. Comp. Mater. Sci. **68**, 371 (2013).
- [28] W.-J. Zhao, B. Xu. Comp. Mater. Sci. **65**, 372 (2012).
- [29] Y. Pan, W.T. Zheng, W.M. Guan, K.H. Zhang, X.F. Fan. J. Solid State Chem. **207**, 29 (2013).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [31] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [32] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson. Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [33] И.Р. Шейн, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. ФТТ **49**, 1067 (2007).
- [34] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. J. Appl. Phys. **84**, 4891 (1998).
- [35] G. Grimvall. Thermophysical Properties of Materials. North-Holland, Amsterdam (1986).
- [36] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig (1928).
- [37] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. **9**, 49 (1929).
- [38] S. Li, X. Ju, C. Wan. Comp. Mater. Sci. **81**, 378 (2014).
- [39] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London **65**, 350 (1952).
- [40] M.L. Cohen. Phys. Rev. B **32**, 7988 (1985).
- [41] S.F. Pugh. Philos. Mag. **45**, 823 (1953).
- [42] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001).
- [43] A.L. Ivanovskii. Progr. Mater. Sci. **57**, 184 (2012).
- [44] J.Y. Wang, Y.C. Zhou. Phys. Rev. B **69**, 144108 (2004).
- [45] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin. Appl. Phys. Lett. **89**, 021917 (2006).
- [46] D. Connétable, O. Thomas. Phys. Rev. B **79**, 094101 (2009).
- [47] S.I. Ranganathan, M. Ostojca-Starzewski. Phys. Rev. Lett. **101**, 055504 (2008).
- [48] H. Chung, W.R. Buessem. In: Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound / Eds F.W. Vahldiek, S.A. Mersol. Plenum, N. Y. (1968) V. 2, 217 p.
- [49] Y.J. Tian, B. Xu, Z.S. Zhao. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **33**, 93 (2012).
- [50] A.L. Ivanovskii. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **36**, 179 (2013).
- [51] D.M. Teter. MRS Bull. **23**, 22 (1998).
- [52] X. Jiang, J. Zhao, X. Jiang. Comp. Mater. Sci. **50**, 2287 (2011).
- [53] X. Jiang, J. Zhao, A. Wu, Y. Bai, X.J. Jiang. J. Phys. Condens. Matter **22**, 315503 (2010).
- [54] X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li. Intermet. **19**, 1275 (2011).
- [55] A. Šimůnek. Phys. Rev. B **75**, 172108 (2007).
- [56] S. Veprek. J. Vacuum Sci. Technol. **17**, 2401 (1999).
- [57] J.J. Gilman. Chemistry and physics of mechanical hardness. NJ: Wiley, Hoboken (2009).
- [58] V.V. Brazhkin. High Pressure Res. **27**, 333 (2007).
- [59] O.L. Anderson. J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [60] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. Dalton Trans. **21**, 2832 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская