

УТВЕРЖДАЮ
Директор
Института физики им. Л.В.Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленного подразделения ФИЦ ИТ СО РАН



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Квашнина Александра Геннадьевича «Компьютерный дизайн новых функциональных и конструкционных материалов с заданными физико-химическими свойствами для целенаправленного синтеза», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

В настоящее время активное развитие получила область компьютерного предсказания новых материалов благодаря использованию методов глобальной оптимизации, машинного обучения и анализа больших массивов данных. Этот прогресс в свою очередь влияет на развитие как фундаментальной науки, так и промышленности, где уже становится возможным рассчитывать макроскопические свойства материалов, которые необходимы для конкретной области применения. Во многих областях промышленности существует необходимость поиска новых функциональных и конструкционных материалов, обладающих улучшенными физическими и физико-химическими свойствами по сравнению с традиционными.

Во многих областях промышленности важную роль играли сверхтвёрдые материалы. За счёт своих уникальных физических свойств (таких как, твёрдость, термическая стабильность и др.) сверхтвёрдые материалы широко применяются в добывающей, оборонной и космической промышленности. Вследствие того, что большая твердость материалов также приводит к увеличению вероятности образования трещин при экстремальных режимах работы, основной потребностью для целого ряда областей современной промышленности является поиск новых материалов с оптимальным сочетанием таких механических характеристик как твёрдость, трещиностойкость.

В области сильноточной сверхпроводящей электроники также стоит важная задача поиска новых функциональных материалов (сверхпроводников) с улучшенными характеристиками по сравнению с имеющимися. Наиболее перспективными соединениями в области высокотемпературной сверхпроводимости в настоящее время являются гидриды металлов, которые стабилизируются высокими давлениями. Крупномасштабные теоретические и экспериментальные исследования в области высокотемпературных сверхпроводящих гидридов начались с предсказания и экспериментального синтеза гидрида серы. В настоящее время рекордным значением критической температуры, равным 250 К, обладает декагидрид лантана, стабильный при давлении более 170 ГПа. Таким образом, в настоящее время не был получен сверхпроводник на основе гидридов металлов (как наиболее перспективный класс соединений), который обладал бы высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние при гораздо более меньших давлениях стабилизации. Решение поставленных задач по оптимизации многих

параметров в одном соединении (высокая твёрдость и высокая трещиностойкость, высокая T_C и низкое давление стабилизации) может получено путём использования методов компьютерного дизайна материалов.

Диссертационная работа Квашнина А.Г. направлена на поиск новых соединений среди сверхтвёрдых и сверхпроводящих материалов, обладающих оптимальным сочетанием физических свойств, для дальнейшего их синтеза и практического применения. В работе был предсказан ряд соединений боридов переходных металлов, наиболее перспективные из которых были затем синтезированы и исследованы экспериментально. В области сверхпроводящих гидридов было получено распределение сверхпроводящих характеристик гидридов по Периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева, которое позволяет определять области химических элементов, способных образовывать гидриды с рекордными критическими температурами. Совокупность полученных результатов даёт ценную информацию для дальнейшего развития направлений высокотемпературной гидридной сверхпроводимости и сверхтвёрдых материалов на основе боридов переходных металлов, что, безусловно, делает данную диссертацию актуальной.

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

Основные результаты диссертации и их новизна.

Автором работы впервые были получены следующие оригинальные результаты:

1. Спрогнозирована кристаллическая структура пентаборида вольфрама, обладающего уникальным сочетанием высокой твёрдости и трещиностойкости, который может быть синтезирован без использования высоких давлений, что увеличивает область его потенциального применения;
2. Построена модель ранее неизвестной низкотемпературной фазы моноборида вольфрама, рассчитана фазовая (P, T) диаграмма и исследованы пути возможных фазовых переходов новой фазы в известную фазу α -WB;
3. Экспериментально синтезирован сверхтвёрдый материал на основе предсказанного высшего борида вольфрама при температуре ~ 1000 К в сотрудничестве с ИФВД РАН и ООО «Газпромнефть НТЦ»;
4. Проведено объяснение причины образования разупорядоченной структуры высшего борида вольфрама WB_{5-x} посредством использования комбинации методов порошковой рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования;
5. Использование данных компьютерного моделирования позволило разработать способ получения прессованных компактов на основе WB_{5-x} , которые имеют большую твёрдость по сравнению с карбидом вольфрама и сравнимую с ним трещиностойкость. Полученные данные позволяют рассматривать полученный материал в качестве замены традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности;
6. Предложена и построена решёточная модель, позволяющая оценить стабильность ряда соединений систем W-B и Mo-B с промежуточным составом между MeB_3 и MeB_5 ($Me = W, Mo$), объясняющая причину образования нестехиометричных соединений в экспериментах;

7. На примере системы Hf-B показано, что механические характеристики боридов гафния в большей степени зависят от особенностей строения подрешётки бора;
8. Проведено теоретическое исследование стабильности, электронных и сверхпроводящих свойств высших гидридов урана под давлением, а также рассчитаны параметры сверхпроводящего состояния для гидридов UH_7 , UH_8 и UH_9 , потенциально обладающие сверхпроводимостью при температурах ниже 60 К. Данные компьютерного моделирования были подтверждены проведенными экспериментами в сотрудничестве с геофизической лабораторией Института Карнеги в Вашингтоне;
9. Рассчитана фазовая диаграмма гидридов тория, предсказана кристаллическая структура высших гидридов тория, в том числе декагидрида тория, который является ВТСП с предсказанной критической температурой до 220 К при наименьшем давлении стабилизации 80 ГПа по сравнению с известными высшими гидридами металлов;
10. Проведены целенаправленные синтезы всех предсказанных высших гидридов тория под давлением до 200 ГПа, в т.ч. потенциальных ВТСП ThH_9 и ThH_{10} в сотрудничестве с ИК РАН и Европейским центром синхротронного излучения (ESRF). В сотрудничестве с ФИАН проведены измерения сверхпроводящих характеристик ThH_9 и ThH_{10} во внешних магнитных полях, которые подтвердили ярко выраженную сверхпроводимость этих соединений;
11. Предсказаны новые потенциальные ВТСП в системе Ac-H под давлением до 350 ГПа, в том числе новый высший гидрид AcH_{16} с наибольшим количеством водорода, приходящимся на один атом металла. Рассчитаны фазовые диаграммы стабильности предсказанных соединений, определены области их термодинамической и динамической стабильности;
12. На основе теоретических и экспериментальных результатов построена карта распределения высокотемпературных сверхпроводящих гидридов по периодической системе химических элементов, которое показывает области периодической системы, в которых потенциально можно обнаружить ВТСП гидриды с уникальными сверхпроводящими свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в необходимости поиска новых сверхтвёрдых (бориды, карбиды и нитриды переходных металлов) и сверхпроводящих (гидриды металлов) материалов с улучшенными физическими свойствами по сравнению с традиционно используемыми, что является важным как с теоретической так и с практической точки зрения. С помощью методов компьютерного моделирования были получены данные, позволяющие оптимизировать синтез сверхтвёрдого материала на основе высшего бориды вольфрама, обладающего уникальным набором физико-химических свойств. Полученный материал способен стать более дешёвой и эффективной заменой традиционным твёрдым сплавам, применяемым в добывающей промышленности.

Исследования в области сверхпроводящих соединений на основе гидридов металлов в значительной степени расширяют знания о физике и химии твёрдого тела под давлением. Полученные теоретические результаты о кристаллической структуре, свойствах и областях стабильности гидридов тория позволили провести целенаправленные эксперименты по синтезу и всестороннему исследованию этого соединения. Полученные знания могут быть использованы в дальнейших исследованиях в данной области для получения новых ВТСП материалов при нормальных условиях.

Оформление диссертации, публикации и апробация.

Представленная диссертационная работа Квашнина Александра Геннадьевича оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК РФ, является самостоятельной работой, состоит из введения, семи глав, заключения и приложения. Объем работы составляет 411 страниц, включая 95 рисунков, 44 таблицы, 46 страниц приложения, список литературных источников содержит 517 наименований. Основные результаты работы докладывались на 25 международных и отечественных конференциях в виде устных и приглашенных докладов и были опубликованы в 16 статьях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Часть результатов описывается в книге, соредактором которой выступал соискатель, получен 1 патент.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, новизна, основная задача и основные положения, выносимые на защиту. Кроме того, в данном разделе диссертации описывается научная и практическая значимость результатов проведенных исследований.

Первая глава посвящена литературному обзору текущего состояния исследований в области сверхтвёрдых и сверхпроводящих материалов. Описаны основные проблемы на пути создания нового более эффективного оборудования, связанные с поиском и разработкой новых материалов с улучшенными свойствами.

Во второй главе приводится описание основных методов и теоретических моделей, использованных в диссертации. Описывается теория функционала электронной плотности, теория возмущений функционала электронной плотности, основы метода для расчета сверхпроводящих характеристик материалов. Также приведено описание работы эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX. В последней части второй главы описываются эмпирические модели для расчета твердости по Виккерсу и трещиностойкости различных монокристаллических соединений.

В третьей главе описываются результаты компьютерного поиска новых соединений в системе вольфрам-бор, где было предсказано новое соединение – пентаборид вольфрама, обладающее уникальным сочетанием твердости по Виккерсу и трещиностойкости. Кроме того, приведено подробное исследование фазовых превращений в моноборидах вольфрама. Наиболее важным результатом третьей главы является проведение экспериментальных исследований по синтезу, структурному анализу и измерению механических характеристик компактов на основе предсказанного соединения, а также оптимизация технологии получения таких материалов. Показано, что за сравнительно короткое время можно разработать новый материал и технологию его синтеза, способного заменить карбид вольфрама в большом количестве приложений.

В четвертой главе диссертации описываются результаты поиска новых сверхтвёрдых соединений на основе боридов, карбидов и нитридов других переходных металлов, таких как хром, молибден и гафний. Показано, что среди соединений на основе хрома единственным сверхтвёрдым является тетраборид хрома с твёрдостью по Виккерсу равной 48 ГПа. В системе молибден-бор была подробно исследована область высших боридов молибдена, где также, как и в высших бориды вольфрама наблюдается образование нестехиометричных соединений. Наиболее важным результатом, полученным в данной части диссертационного исследования, является предсказание пентаборида молибдена, который является структурным аналогом пентаборида вольфрама WB_5 . В данной части исследования была разработана решётчатая модель для объяснения причины образования нестехиометричных высших боридов вольфрама

и молибдена. Используя полученные результаты по моделированию твёрдых и сверхтвёрдых материалов и анализа новых структур можно была построена карта распределения материалов, обладающих различным сочетанием твёрдости по Виккерсу и трещиностойкости. Полученные результаты дают полезную информацию для экспериментаторов и технологов, работающих в области сверхтвёрдых материалов.

Пятая глава посвящена теоретическому исследованию высокобарных фазовых диаграмм гидридов урана и тория, а также всестороннему изучению их сверхпроводящих характеристик. В системе гидридов урана было предсказано 14 новых соединений, которые являются стабильными при различных давлениях. Для наиболее перспективных высших гидридов урана (UH_7 , UH_8 , UH_9) были рассчитаны сверхпроводящие характеристики. Наиболее важным результатом данной части диссертационного исследования является компьютерный поиск стабильных гидридов тория при давлениях до 200 ГПа, в результате которого был предсказан декагидрид тория, являющийся стабильным при рекордно низком давлении 80 ГПа и обладающий предсказанной критической температурой до 220 К при давлении 100 ГПа. На основе данных компьютерного моделирования были проведены целенаправленные экспериментальные исследования по синтезу и измерению сверхпроводящих характеристик этого соединения. В результате были синтезированы все предсказанные высшие гидриды тория, а также новое соединение – ThH_9 . Результаты экспериментальных измерений зависимостей удельного сопротивления от температуры, проведенные в сотрудничестве с ИК РАН и ФИАН, подтвердили сверхпроводящую природу этих соединений с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 159 К для ThH_{10} , что подтвердило теоретические выводы.

В шестой главе описываются результаты компьютерного поиска новых ВТСП соединений среди гидридов актиния, лантана и железа. Анализируется стабильность и электронные свойства предсказанных гидридов железа. Приводится детальный анализ высокобарной фазовой диаграммы гидридов актиния, где были предсказаны высшие гидриды $C2/m-AcH_8$, $R\bar{3}m-AcH_{10}$, $I4/mmm-AcH_{12}$ и $P\bar{6}m2-AcH_{16}$, которые могут быть потенциальными ВТСП с критической температурой до 200 К. В системе лантан-водород также была предсказана структура высшего гидрида LaH_{16} . Приводится подробный анализ сверхпроводящих характеристик полиморфных модификаций декагидрида лантана и других ранее неизученных соединений, которые способны объяснить экспериментально наблюдаемые множественные сверхпроводящие фазовые переходы в ранних исследованиях.

Седьмая глава диссертации посвящена анализу гипотезы о лабильности электронных орбиталей гидридообразующих атомов под давлением, которая затем была использована для предсказания новых ранее неизученных гидридов металлов. Полученные в данной главе результаты позволили сформулировать правила распределения сверхпроводящих характеристик гидридов по Периодической системе химических элементов им. Д.И. Менделеева, что привело к установлению взаимосвязи между химическим составом и сверхпроводящими характеристиками бинарных гидридов металлов.

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

Содержание автореферата Квашнина А.Г. полностью соответствует содержанию диссертации.

Достоверность полученных результатов гарантируется обоснованным выбором методов и приближений, детальным анализом используемых методик, согласием результатов вычислений с данными проведенных и сторонних экспериментов. Представленные результаты были

опубликованы в ведущих мировых научных журналах и представлялись на конференциях высокого уровня, что также подтверждает достоверность выводов диссертации.

При знакомстве с работой возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. При использовании концепции псевдопотенциала при сверхвысоких давлениях (~ 100 GPa) необходимо убеждаться в возможности использования стандартных потенциалов, разработанных для нулевых давлений. Это необходимо, так как при высоких давлениях уровни энергии и форма волновых функций core (внутренних) электронов, не относящихся к валентным, может существенно поменяться, что приведет к изменениям и самого псевдопотенциала и изменениям всех результатов.
2. При использовании решёточной модели для описания структуры боридов вольфрама использовалась процедура замещения атомов вольфрама на треугольники из атомов бора. Но размер треугольников существенно больше, чем размер этих атомов, что должно сопровождаться существенной локальной деформацией структуры. Это требует проведения полной оптимизации структуры в DFT расчетах при каждой позиции треугольника, что, судя по всему, не проводилось, а заменялось лишь упрощенной эмпирической моделью, что не гарантирует желаемой точности, как в DFT расчетах.
3. Расчет критических температур сверхпроводящей фазы не является полностью самосогласованным. Так, для кулоновского псевдопотенциала было взято общепринятое в литературе значение 0.15. Приведенные в главе 5 и на рис.11 автореферата экспериментальные данные показывают, что значение кулоновского псевдопотенциала больше, чем 0.15.

Вышеупомянутые замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Квашнина А.Г. Диссертация выполнена на высоком научном уровне. Совокупность результатов диссертационной работы может быть квалифицировано как значимое научное достижение в области сверхпроводящих и сверхтвердых материалов. Полученные результаты могут обеспечить существенное развитие новых направлений исследований в физике конденсированного состояния, связанные с гидридной сверхпроводимостью. Диссертационная работа Квашнина А.Г. соответствует научной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния по актуальности, научной новизне, объема выполненным исследованиям и практической значимости и представляет завершённую научно-квалификационную работу.

Диссертационная работа «Компьютерный дизайн новых функциональных и конструкционных материалов с заданными физико-химическими свойствами для целенаправленного синтеза» отвечает всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС» П 710.05-19, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, а ее автор, Квашнин Александр Геннадьевич, заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доклад Квашнина А.Г. заслушан на научном семинаре ИФ СО РАН 1 октября 2020 года (протокол №_4_ от 01.10.2020). Отзыв утвержден дистанционно на заседании научного семинара ИФ СО РАН 20 ноября 2020 года (протокол №_6_ от 20.11.2020).

профессор Овчин



Дата подписания отзыва: «20 » ноября 2020 г.