

Фея Олег Дмитриевич

**ЭВОЛЮЦИОННОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРЫ
ОБЪЕМНЫХ КАРБИДОВ И ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДОВ
ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный - 2019

Работа прошла апробацию на кафедре прикладной физики
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Оганов Артем Ромаевич,
д.ф.-м.н., профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук.

Защита состоится 20.09.2019 в 12:00 на заседании диссертационного совета
ЛФИ.01.04.07.001 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный,
Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-
технического института (национального исследовательского университета)
<https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «22» мая 2019 г. в Аттестационную комиссию
федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Московский физико-технический институт (национального
исследовательского университета)» для рассмотрения советом по защите
диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в
соответствии с п.3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-
технической политике».

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы. Предсказание новых материалов – задача, значение которой трудно переоценить для промышленности, медицины, электроники. До 90-х годов прошлого века считалось, что она принципиально неразрешима из-за огромного количества различных вариантов расположения атомов в пространстве. Задачу можно свести к поиску глобального минимума многомерного энергетического ландшафта. Ряд алгоритмов – метод случайного поиска, имитации отжига, метадинамика, - позволяет в той или иной степени решить эту задачу. Однако они имеют свои недостатки, связанные, прежде всего, с наличием у энергетического ландшафта бесконечного числа локальных минимумов, которые алгоритм ложно примет за глобальный минимум. Лучший способ поиска глобального минимума – использование генетических, или эволюционных, алгоритмов. В данной диссертации представлены результаты поиска новых материалов – метастабильных фаз углерода, карбидов переходных металлов, а также новых реконструкций поверхностей кремнезема и диоксида титана с помощью эволюционных алгоритмов, реализованных в пакете USPEX.

Благодаря способности вступать в sp -, sp^2 - и sp^3 -связи углерод может являться составной частью большого числа материалов, от сверхтвердых (лонсдейлит, алмаз), до очень мягких (графит). Также он может существовать в двумерном виде в качестве графена. Среди множества твердых фаз углерода только графит, алмаз и фаза $bc8$ имеют зоны устойчивости на фазовых диаграммах. Кроме того, известно также огромное число метастабильных фаз, которые могут существовать при нормальных условиях длительное время – и множество работ посвящено поиску новых фаз с заданными свойствами (проводимость, твердость и т.д). До сих пор метастабильная фаза типа «хозяин-гость», твердость которой существенно меняется при изменении положения атома «гостевой» решетки, не была известна. Структура «хозяин-гость» характерна для ряда металлов, вроде $Va-IV$ и $Ru-IV$.

Карбиды переходных металлов (TM_xC_y , $x \geq y$) привлекают внимание ученых из-за их электронной структуры, схожей со структурой платины, высоких твердости

и температур плавления, а также хороших тепло- и электропроводности. Измерения электрохимических свойств карбидов металлов IV-VI групп, также как и анализ зонной структуры этих карбидов, важны для понимания того, как они будут себя вести во многих процессах, в особенности в катализе. Однако с определением структуры и даже возможности существования ряда карбидов возникают трудности. Хороший пример – CrC, о существовании которого имеются противоречивые данные. Согласно ряду работ, существование карбидов металлов возможно только при условии незаполненной 3d-оболочки у них. Электроны s-оболочки никак в образовании связей не участвуют. Другие же авторы сообщают о вкладе 5s-электронов в устойчивость NbC. Также имеются сомнения по поводу устойчивости технеций карбида TcC – этот вопрос важен ввиду его возможного использования в ядерной физике вместо мишеней чрезвычайно радиоактивного изотопа Tc⁹⁹. Эволюционные алгоритмы хорошо себя зарекомендовали как средство для разрешения проблем существования этих карбидов.

Что же касается поверхностей материалов, то их физика и химия остается малоизученной областью, которая содержит ключи к пониманию таких явлений как катализ, реакционная способность твердых тел и свойства наночастиц. Предсказание поверхностей кристаллов еще более трудная задача, чем предсказание самих кристаллов. Стехиометрия поверхности, отличная от объемной, задает поиску много новых измерений. После обрезки кристалла, то есть образования поверхности, верхние слои атома меняют свое расположение в процессах релаксации или реконструкции. Кроме того, поверхностные реконструкции меняются в зависимости от парциального давления, состава приповерхностных газов, жидких или твердых фаз. Что вызывает трудности экспериментального определения точной структуры.

Хорошая иллюстрация этих трудностей – поверхности диоксида титана TiO₂. Данный материал перспективен для фотокаталитического расщепления воды, а также для расщепления органических загрязнителей. В этих процессах участвуют поверхности кристалла, точная морфология которых, несмотря на экспериментальные и теоретические исследования, всё еще вызывает споры. До

настоящего времени было предложено три модели реконструкций поверхности $\text{TiO}_2(011)$ – титанил- TiO_2 , MF(111)- TiO_3 и B(001)- TiO_2 . Каждой из этих моделей соответствуют результаты экспериментов, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Изображения СТМ можно трактовать по-разному, в чем и заключается одна из трудностей точного определения поверхностной стехиометрии. В данной диссертации показано, что структуры, соответствующие экспериментальным данным, но отличные от предложенных выше, лучше описывают поверхность (011).

Загадкой также остается канцерогенная способность наночастиц оксидных минералов, в частности – оксидов кремния. Оксид кремния, или кремнезём (SiO_2), используют в производстве керамики, стекол, абразивов, катализаторов, оптоволокон. Исследование поверхностей полиморфов кремнезема важно по нескольким причинам. Они хорошо взаимодействуют с биомолекулами, в том числе с пептидами, используются в хроматографии. Кварцевое пористое стекло используют для доставки лекарств к раковым опухолям для достижения максимального эффекта – оказавшись в точке назначения, кремнеземная матрица растворяется, высвобождая лекарство. Однако сами же частицы диоксида кремния могут становиться причиной раковых заболеваний.

Не все полиморфы показывают одинаковую токсичность. Кремнезем низкой плотности, кристобалит и тридимит, вызывает серьезные легочные заболевания вроде фиброза легких и силикоза, а вот аморфный кремнезем и стишовит не показывают патогенных эффектов. Международное агентство по исследованию рака сообщает о трех возможных механизмах канцерогенности кремнезема, два из которых относят к активным формам кислорода. Наличие супероксида (O_2^-) и синглетного кислорода на поверхностях кремнезема подтверждается техникой электронного парамагнитного резонанса. После шлифовки кварца на нем образуются радикалы $\text{Si}\cdot$, $\text{SiO}\cdot$ и $\text{SiOO}\cdot$, ответственные за дальнейшее образование свободных радикалов кислорода. Плотность поверхностных радикалов уменьшается в ряду кристобалит-кварц-коэсит-стишовит. При этом кварц и кристобалит показывают высокие токсические свойства, тогда как стишовит – безвреден.

Попыткой разобраться в причине этого и является выбор предмета исследований данной диссертации.

Целью работы является систематический поиск новых метастабильных фаз углерода, а также реконструкций поверхностей $\text{TiO}_2(011)$ и кварца, кристобалита и стишовита. Также – разобраться в причинах устойчивости карбидов переходных металлов.

Основные задачи исследования:

1. Поиск и описание новых метастабильных фаз углерода
2. Определение правил, по которым образуются карбиды переходных металлов
3. Подтверждение или опровержение существования стабильной формы карбида технеция
4. Определение устойчивых реконструкций поверхности диоксида титана (011) и разрешение противоречий, вызванных предыдущими моделями
5. Систематический поиск устойчивых реконструкций α -кварца (001), (011), стишовита (100), (110), α -кристобалита (001), β -кристобалита (001), (111)
6. Предсказание структуры наночастиц кремнезема

Научная новизна работы

1. Теоретически предсказана метастабильная углеродная структура tP 9C типа «хозяин-гость». До сих пор материалов данного типа среди фаз углерода не обнаруживали
2. Сформулировано правило устойчивости карбидов переходных металлов
3. Следуя этому правилу, показана невозможность существования карбида технеция и дано объяснение предыдущим экспериментам, якобы доказывающим его существование. Также показано, что металлы справа от Tc в периодической таблице не могут создавать монокарбидов.
4. Определены движущие силы образования реконструкция $\text{TiO}_2(011)$, а также предложены три модели реконструкций взамен известным старым – титанил- TiO_2 , титанил- Ti_2O_3 , MF(111)-TiO

5. Для α -кристобалита (001) и стишовита (110) предсказаны неизвестные ранее устойчивые реконструкции, имеющие сходство с известной «плотной поверхностью» α -кварца (001).
6. Получено 90 структур нанокластеров кремнезема, ряд из которых устойчивы при нормальных условиях.

Научная и практическая ценность результатов

В ходе выполнения диссертационной работы было определено правило образования карбидов переходных металлов. Согласно этому правилу было показано, что карбиды TcC и OsC не могут существовать. Так же как и любые монокарбиды металлов, находящихся справа от Tc в периодической таблице. Данное правило позволит избежать напрасных трат ресурсов на экспериментальный поиск монокарбидов переходных металлов, каковой производился ранее (как в случае с TcC).

Комбинация расчета с помощью эволюционных алгоритмов и техники сканирующей туннельной микроскопии зарекомендовала себя как надежный метод определения правильных реконструкций поверхностей оксидов металлов. Так были созданы три модели устойчивых поверхностей $TiO_2(011)$, согласующихся с экспериментами, что позволит лучше использовать данный материал для задач фотокаталитического расщепления.

Точная морфология поверхностей кремнезёма и структуры кремнезёмных нанокластеров дает ответ на вопрос о канцерогенных свойствах данного материала, что можно использовать как в изучении причин возникновения рака, так и на производстве для профилактики легочных заболеваний.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метастабильная фаза углерода tP 9C с группой симметрии $R4_2/m$ – первая известная структура типа «хозяин гость» для углерода. Она имеет 9 атомов в элементарной ячейке, из них 8 принадлежат «хозяйской» подъячейке и 1 – «гостевой». Это полупроводник с шириной запрещенной зоны 3 эВ, твердостью 70-

73 ГПа. Изменение периода цепочек гостевых атомов вдоль вертикальной оси может варьировать ширину запрещенной зоны, устойчивость, твердость материала. При замене «гостевого» углерода на Si образуется материал SiC_8 с твердостью 46 ГПа.

2. Получено правило образования карбидов переходных металлов, согласно которому связи металл-углерод с заполнением d-орбиталей становятся слабее, если двигаться вправо по периодической таблице для 3d, 4d и 5d переходных металлов, и проникать атомам углерода в решетку металлов становится труднее. Монокарбиды металлов, расположенных правее Tc, существовать не могут. Карбиды TcC и OsC существовать не могут, а прежние данные экспериментов интерпретированы неправильно.

3. Реконструкции $\text{TiO}_2(011)$ титанил- TiO_2 , титанил- Ti_2O_3 , MF(111)-TiO являются более устойчивыми, чем предложенные ранее модели, и хорошо согласуются с экспериментом. Определены движущие силы образования этих реконструкций, в частности, баланс между поверхностным напряжением и минимумом поверхностной энергии.

4. Определены устойчивые реконструкции кристобалита, кварца и стишовита. У α -кристобалита (001) и стишовита (110) поверхности похожи на «плотную поверхность» α -кварца (001). В качестве проверки правильной работы эволюционных алгоритмов на кремнеземе получены две низкоэнергетические реконструкции α -кварца (001), одна из которых, названная нами «смещенной поверхностью», подтверждается экспериментом, а другая, «плотная поверхность», известна по многим теоретическим исследованиям. Показано, что устойчивые реконструкции β -кристобалита (001), (111) и α -кварца (011) содержат активные формы кислорода, что может быть причиной их канцерогенности. Проанализированы структуры нанокластеров Si_nO_m ($n \leq 10$, $0 \leq m \leq 2n+9$) с модельной системой Si_7O_m , $m=0-23$. В их образовании выделено 4 шага окисления, на последнем из которых появляются устойчивые при нормальных условиях нанокластеры с наличием функциональных групп кислорода на них.

Достоверность результатов подтверждается успешным применением используемых алгоритмов для похожих систем – объемных кристаллов и поверхностей оксидов. Также согласованностью с экспериментальными данными – рентгеновской дифракции в случае карбидов переходных металлов, изображений СТМ и АСМ в случае TiO_2 и SiO_2 .

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, выполнены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

Апробация работы

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Международная научная конференция «Наука будущего», Санкт-Петербург, 2014
2. V annual RASA-USA Conference, Бостон, 2014
3. Конференция «Новые подходы в дизайне материалов», Москва, 2014
4. Всеукраинская конференция с международным участием «Химия, физика и технология поверхности», Киев, 2015
5. 58-я научно-практическая конференция МФТИ, Долгопрудный, 2015

Также результаты работы докладывались на научных семинарах в МФТИ и СколТехе, Техническом университете Вены, Университете штата Нью-Йорк в Стоуни-Брук.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ в журналах, которые входят в базы Scopus и Web of Science. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 151 страницу, включая 84 рисунка и 234 наименования процитированной литературы.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели работы, научная новизна и практическая ценность результатов. Также описывается структура диссертации и приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дан краткий обзор главных научных тенденций в областях, затронутых в диссертации. В разделе 1.1. рассмотрены наиболее интересные полиморфные модификации углерода, а также несоизмерные материалы. Эти фазы интересны различными свойствами – огромным модулем упругости (431.2 ГПа) у М-углерода, электрической проводимостью, повышенной плотностью, превосходящую плотность алмаза (фазы hP3 и tP12). В этом контексте фаза типа «хозяин-гость», положение «гостевого» атома которой можно менять без изменения общей структуры, интересна в качестве материала с настраиваемыми свойствами.

В разделе 1.2 описана химия карбидов переходных металлов (TM_xC_y , $x \geq y$). Описано применение карбидов в технологии (например, в качестве электродов в ячейках Гретцеля), а также указаны противоречия в описании их структуры. Установлено существование карбидов Ti, V, N и Cr, имеющих ГЦК решетку типа NaCl, и Fe, Co и Ni со структурой ГПУ. Карбиды Cu, Ag, Au и Zn найдены не были. Указана роль незаполненной 3d-оболочки в образовании устойчивых связей металл-углерод. Однако другие исследования указывают на роль 5s-электронов. Противоречия приводят в том числе к тому, что не установлено точно существование ряда монокарбидов, вроде TcC и OsC. Эксперименты, показывающие их устойчивость, можно трактовать как и смесь двух разных фаз, отличных от монокарбидов.

В разделе 1.3 описаны принципы образования поверхностей обрезанных кристаллов – релаксация и реконструкция. Далее рассматриваются результаты экспериментов и моделирования поверхностей диоксида титана. Ряд экспериментов дает противоречивые данные о свойствах поверхностей (110) и (011). Например, ионы серебра Ag^+ осаждаются то на (110), то на (011). Приводятся общепринятые на сегодня модели устойчивых реконструкций $TiO_2(011)$ - титанил- TiO_2 , MF(111)- TiO_3

и $V(001)\text{-TiO}_2$, а также обсуждаются их проблемы – высокая энергия и возможность неоднозначной трактовки результатов экспериментов.

Раздел 1.4 посвящен наночастицам и поверхностям диоксида кремния. Из-за невозможности использования СТМ для точного определения поверхностей, и ограниченности разрешающей способности АСМ, без надежных расчетов точную морфологию установить невозможно. Обсуждается канцерогенный фактор кремнезема как результат образования радикалов на поверхности – из трех общепринятых теорий о причинах канцерогенности, в две как раз вовлечены поверхностные радикалы. Приводится описание поверхностных групп, а также результаты численного моделирования поверхностей кварца, кристобалита и стишовита, и их взаимодействия с водой. Особое внимание уделено α -кварцу (001) как наиболее изученному в этом ряду – модели «плотной поверхности», предсказанной еще в 2000 году, и нескольким конкурирующим с ней по энергии моделям.

Глава 2 посвящена основным теоретическим и расчетным методам, использованным в диссертации. Первый раздел касается теории функционала плотности, представляющей основу для расчетов из первых принципов. Обсуждаются теоремы Хоэнберга-Кона, а также предшествующий им метод Томаса-Ферми, уравнения Кона-Шэма. Описаны приближения обменно-корреляционной энергии, используемые в диссертации – приближение локальной плотности (LDA), обобщенное градиентное приближение (GGA), гибридный функционал HSE06. Также – ТФП для сильнокоррелированных систем (DFT+U), которая применялась для корректного описания электронных свойств переходных металлов.

Во второй части описываются трудности теоретического предсказания кристаллов. Оценивается сложность вычислений на примере случайного расположения N идентичных атомов в фиксированной кубической ячейке, размещенных в узлах сетки с шагом в 1 \AA . Уже для 10 атомов число вариантов превышает 10^{11} , что совершенно неприемлемо с точки зрения разумного использования компьютерных ресурсов. Конечно, проверять весь энергетический

ландшафт не стоит, лучше либо сфокусироваться на изначально «хорошем» участке, либо же использовать самообучающиеся (эволюционные) методы.

Третья часть главы – это обзор неэволюционных методов предсказания кристаллов: метод случайного поиска, basin hopping, minima hopping, имитация отжига, метадинамика. У этих методов есть свои преимущества, однако они упираются в выбор изначально «хорошего» участка и могут «забуксовать» на низкоэнергетическом локальном минимуме, так и не найдя глобального. Вся четвертая часть главы описывает принцип работы эволюционных алгоритмов (рис 1). Алгоритмы начинают с установления соответствия между исследуемым пространством и набором чисел, после чего инициализируется первое поколение структур – точек ландшафта, удовлетворяющих заранее поставленным ограничениям. Производится локальная оптимизация из первых принципов, структуры ранжируются по выбранному параметру (энергии, например), на лучшие «особи» поколения действуют вариационные операторы, после чего создается следующая популяция.



Рисунок 1. Основные шаги типичного эволюционного алгоритма

Описан принцип действия вариационных операторов (наследственности, мутации, софтмутации), метод фингерпринтов – сравнение структур между собой, а также применимость алгоритмов к предсказанию кристаллов, поверхностей и нанокластеров.

В **третьей главе** приводятся результаты исследования фазы углерода tP 9C. Первая часть этой и последующих глав касается особенностей расчетов. В данном случае расчет проведен программами USPEX (предсказание структуры) и VASP (локальная оптимизация) в приближении GGA с обменно-корреляционным членом в форме PBE. Для расчета электронной плотности использовалась сетка 5x5x8 k-точек для самосогласованных расчетов, и сетка 10x10x16 для несамосогласованных. Динамическую устойчивость определяли через PHONOPY, а твердость по методам Чена-Ню и Ляхова-Оганова.

tP 9C – тетрагональная структура «хозяин-гость» с 8 атомами «хозяйской» подъячейки и одним – «гостевой» (рис 2). Её модуль объемного сжатия 388 ГПа сравним с показателем для алмаза – 431 ГПа. Твердость – 70-73 ГПа в зависимости от модели. Описано исследование структуры на «несоразмерность» и показано, что при соотношении векторов c для «гостевой» и «хозяйской» подрешеток как 2/3 достигается минимум энергии – на 0.16 эВ/атом ниже модельной tP 9C и на 0.39 эВ/атом выше, чем у алмаза. Разброс твердости в разных моделях увеличивается до 61-71 ГПа.

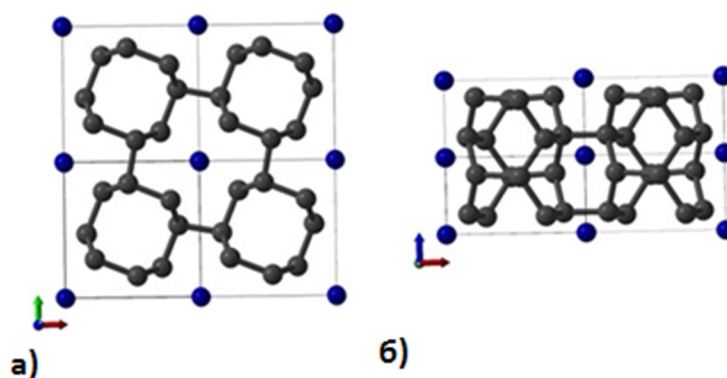


Рисунок 2. а,б) Кристаллические структуры углерода tP9 в двух проекциях. Атомы «хозяйской» подрешетки показаны серым цветом, «гостевой» - синим

Все структуры динамически устойчивы, что подтверждается отсутствием мнимых ветвей фононных спектров. Ширина запрещенной зоны по функционалу HSE06 меняется с 3 эВ для tP 9C до 4.1 эВ.

В последней части главы описана замена «гостевого» атома на Si с получением динамически устойчивого карбида SiC₈. Группа симметрии понижается с $P4_2/m$ до $P-4$, твердость – до 46.2 ГПа, а запрещенная зона до 1.8 Эв – то есть, материал можно применять для фотокатализа.

Четвертая глава диссертации объясняет стабильность карбидов переходных металлов. Для эволюционного предсказания использован USPEX с 60 поколениями из 50 структур каждое. Энергии структур посчитаны с помощью VASP с энергией срезки 700 эВ, на сетке разрешением $2\pi \times 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Для определения термодинамической стабильности кристаллов был использован график «конвекс хулл». Если структура находится на линии конвекс хулла, она устойчивая, если же над ней – метастабильная.

Во второй части обсуждается устойчивость карбидов. Позиции атомов углерода рассматриваются как междоузлия в TМ_xC_y, когда туда добавляются С связь ТМ-ТМ слабеет. Так как «благородность» металлов растет слева направо для 3d, 4d и 5d ТМ, то связи ТМ-С будут все слабее, и меньше атомов углерода удастся разместить в решетке металла. Чтобы понять, может ли существовать карбид переходного металла, необходимо рассмотреть четыре параметра – крепость связей металл-металл (энергия когезии), связей металл-углерод (энергия раствора углерода при низком содержании углерода, или энергия связи, подсчитанная с помощью энергии образования монокарбида переходного металла типов NaCl или WC для высокого содержания), перенос заряда между атомами углерода в монокарбидах и графита. Расчет этих параметров для разных металлов показан на рисунке 3. Энергии образования карбидов для Ru, Re и Os положительны, потому они не могут существовать. В решетку Tc могут проникать атомы углерода, однако образование монокарбида невозможно.

Третья, четвертая и пятая части главы посвящены эволюционному предсказанию карбидов технеция, синтезу Tc_6C и правильной трактовке ранних экспериментов, якобы показывавших наличие TcC .

$E_{C-рас}$								$E_{ког}$	
1.57	5.67	0.52	5.41	-1.49	4.09	-0.34	3.71	-0.51	5.03
Ti		V		Cr		Mn		Fe	
1.62	1.74	0.83	1.57	-0.01	1.50	-0.00	1.36	-0.79	0.82
1.45	6.65	0.44	7.07	-1.65	6.63	0.02	6.99	-1.70	7.86
Zr		Nb		Mo		Tc		Ru	
1.63	3.01	1.06	1.73	0.18	1.77	-0.27	0.97	-0.51	0.71
1.80	6.76	0.73	8.36	-1.99	8.32	-0.47	7.82	-2.85	8.50
Hf		Ta		W		Re		Os	
1.88	2.06	1.17	3.26	0.24	1.43	-0.51	1.55	-1.84	1.06
E_{TMC}								$\Delta C_{зар}$	

Рисунок 3. Энергии когезии переходных металлов ($E_{ког}$), энергии растворимости углерода ($E_{C-рас}$), энергии образования монокарбидов (E_{TMC}) переходных металлов, а также заряды, захваченные атомами углерода в монокарбидах ($\Delta C_{зар}$)

В пятой главе представлены результаты исследования поверхности рутила $TiO_2(011)-(2 \times 1)$. В расчетах использовался эволюционный алгоритм USPEX, оптимизированный под предсказание поверхностей. Использовались суперячейки, состоящие из 4 элементарных ячеек, всю совокупность которых можно описать индексами 1×1 , 1×2 , 2×1 , 1×3 , 3×1 , 2×2 , 1×4 и 4×1 . На одну элементарную ячейку приходилось до 2 атомов титана и 4 атомов кислорода. Для расчетов брали подложки из четырех слоев Ti-O толщиной 9.2-10.1 Å, верхние 3.5 Å которых могли быть релаксированы, и вакуумный слой 13 Å. Локальная оптимизация производилась пакетом VASP. Так как обобщенное градиентное приближение

(GGA) может иметь ошибки самосогласованности, обменно-корреляционное взаимодействие было учтено с помощью метода GGA+U (U-J=4.1 эВ). Все расчеты были поляризованы по спину. Для учета электронов внутренней оболочки использован метод проекторно-присоединенных волн (PAW). Энергия срезки равнялась 480 эВ. Мы использовали сетку с разрешением $2\pi \times 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ в центре первой зоны Бриллюэна. Структурные релаксации проводились до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не стали меньше 0.001 эВ/\AA . Для расчета поверхностного напряжения как возможной движущей силой формирования реконструкций R-TiO₂(011)-(2x1) использовалась первая производная поверхностной энергии по напряжению:

$$\sigma_{ij} = A_L^{-1} [\partial(\gamma A) / \partial \varepsilon_{ij}] = \gamma \delta_{ij} + \partial\gamma / \partial \varepsilon_{ij}$$

где ε_{ij} – приложенное к R-TiO₂(011) напряжение

Атомы на поверхности находятся в довольно экстремальном состоянии, так как их координационные числа уменьшаются в сравнении с объемными. Несоответствие между поверхностью и объемом и вызывает поверхностное напряжение. Напряжение нереконструированной поверхности рутила TiO₂(011) вдоль направлений [100] и [01-1] равно 10.36 эВ и 10.93 эВ. У известных моделей В(001)-TiO₂ и титанил-TiO₂ оно меняется до 7.06 эВ и 12.90 эВ (компенсация за значительное уменьшение напряжения вдоль [100]), а также до 6.18 эВ и 9.93 эВ.

Как результат эволюционных расчетов, предложено три модели устойчивых реконструкций, лучше описывающих поверхность TiO₂(011), чем известные ранее. Титанил-Ti₂O₃ имеет титаниловые группы только вдоль одного кислородного ряда, в отличие от ранее известного титанила-TiO₂ с двумя группами. Структуры, содержащие продолговатые ряды кислородных вакансий, формируются после облучения R-TiO₂(011)-(2x1) электронами энергией 300 эВ. Так как титанил-Ti₂O₃ теряет в сравнении с титанилом-TiO₂ один ряд титаниловых групп, его можно рассматривать как содержащий один ряд кислородных вакансий. Поэтому, титанил-TiO₂ и титанил-Ti₂O₃ могут быть структурами R-TiO₂(011)-(2x1) до и после облучения электронами.

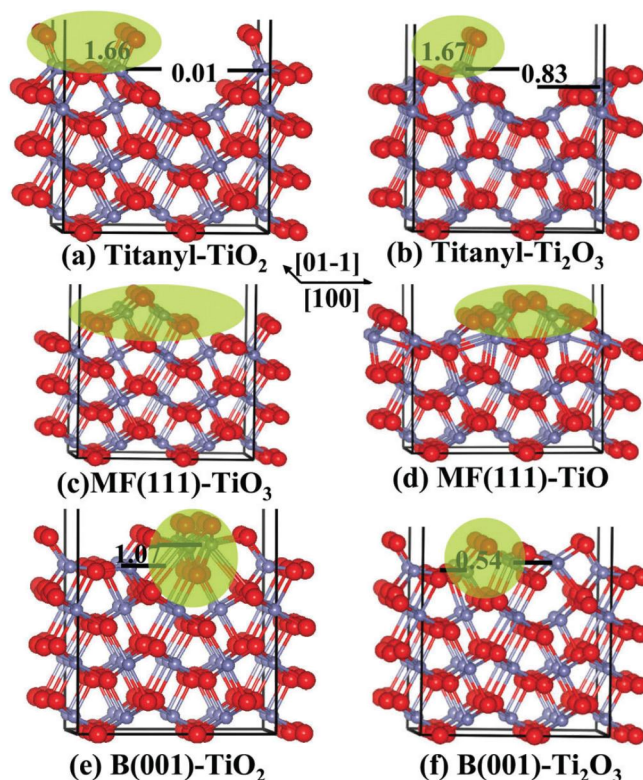


Рисунок 4. Вид сбоку на а) ранее предложенную титанил- TiO_2 . б) предсказанную титанил- Ti_2O_3 . в) ранее предложенную MF(111)- TiO . г) предсказанную MF(111)- TiO . д) ранее предложенную B(001)- TiO_2 . е) предсказанную B(001)- Ti_2O_3 реконструкции. Маленькие серые и большие красные сферы соответствуют атомам Ti и O. Важны структурные особенности выделены желтым

Ранее предложенная MF(111)- TiO_3 и предсказанная MF(111)- TiO реконструкции похожи, и обе терминированы микрофасетками (111) и (-111). Правда, их геометрия и химия отличаются. Например, межслойное расстояние между поверхностными и субповерхностными атомами Ti для предсказанной реконструкции составляет 1.24 \AA , тогда как в модели MF(111)- TiO_3 оно равно 2.38 \AA . Эксперимент показывает, что микрофасеточная структура устойчива в бедной кислородом среде, что и объясняет почему обедненная кислородом MF(111)- TiO более устойчива, чем предыдущая модель.

Предсказанная структура $V(001)-Ti_2O_3$ в отличие от ранее предложенной модели $V(001)-TiO_2$ теряет поверхностные и субповерхностные ряды кислорода вдоль направления $[01-1]$. Поверхность становится более гладкой (разница между двумя уровнями поверхностных Ti уменьшается с 1.07 \AA до 0.54 \AA). Кислородные вакансии $V(001)-Ti_2O_3$ снижают искажение реконструкции $V(001)-TiO_2$ благодаря высвобождению поверхностного напряжения.

В **шестой главе** приведены результаты расчетов α -кристобалита (001), β -кристобалита (001), (111), α -кварца (001) и (011), а также стишовита (110) с помощью программы USPEX. Суперячейки выбирались такими же, как и в предыдущей главе. Алгоритм добавлял до 2 атомов Si и до 4 O на элементарную ячейку, а также до 3 и 6 атомов соответственно на ячейку кварца (001). При локальной оптимизации энергия обрезки равнялась 400 эВ. Мы использовали Г-центрированную сетку с разрешением $2\pi \times 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ в первой зоне Бриллюэна. Структурные релаксации проводились до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не стали меньше 0.005 эВ/\AA .

Для α -кристобалита (001), α -кварца (001) и стишовита (110) были обнаружены устойчивые реконструкции, которые мы назвали «плотными поверхностями» - по аналогии с хорошо известной «плотной поверхностью» кварца (001), у которой два верхних слоя атомов уплотняются на одном уровне. Она состоит из шестичленных вогнутых колец (состоящих из 6 секций Si-O), параллельных поверхности, и трехчленных колец, уходящих перпендикулярно вглубь. За счет отсутствия разорванных связей и увеличения запрещенной зоны поверхностная энергия этих структур значительно понижается в сравнении с нереконструированной поверхностью. В сравнении с только что обрезанными поверхностями запрещенная зона увеличивается за счет исчезновения электронных состояний на уровне Ферми.

Энергия нереконструированного кварца, терминированного по атомам кислорода, составила 2.185 Дж/м^2 . «Плотная поверхность» снижает ее до 0.413 Дж/м^2 . У более низкоэнергетической реконструкции кварца, названной нами «смещенной поверхностью», энергия еще ниже – 0.404 Дж/м^2 . То же мы наблюдаем и для кристобалита – понижение с 2.830 Дж/м^2 до 0.560 Дж/м^2 , а также стишовита – с

1.13 Дж/м² до 0.447 Дж/м². Сравнению этих четырех поверхностей посвящены вторая и четвертая части главы 6.

Также во второй части главы описаны реконструкции β -кristобалита (001) и (111). Были обнаружены две термодинамически устойчивые реконструкции β -кristобалита (001) $c(001)Si_2O_2-(1 \times 1)$ и $c(001)Si_3O_3-(1 \times 1)$, а также ряд метастабильных реконструкций, на поверхностях которых существуют активные формы кислорода. β -кristобалит (111) имеет три устойчивые реконструкции, одна из которых, $c(111)SiO_2-(2 \times 2)$, имеет на поверхности двучленные кольца (2MR), а также пероксиды на субповерхностном уровне. Как указано в главе 1, такие кольца в водной среде раскрываются с образованием гидроксидов, опасных для живых клеток.

В третьей части главы описаны реконструкции поверхности α -кварца (011). Интерес представляет устойчивая при нормальных условиях реконструкция $q(011)SiO_4-(1 \times 1)$, которая характеризуется кислородным мостиком Si-(O)₄-Si. Судя по анализу длин связей O-O кислородная цепочка представляет собой молекулу кислорода, захваченную поверхностными NBO. В пятой части главы приводятся результаты расчетов структур нанокластеров кремнезема.

Основные результаты и выводы

1. Предсказано метастабильное семейство углерода типа «хозяин-гость» tP 9C. Самый простой представитель семейства – тетрагональная структура с 9 атомами в элементарной ячейке. Это полупроводник с шириной запрещенной зоны в 3 эВ при нулевом давлении и твердостью 70-73 ГПа. Структура на 0.55 эВ/атом менее устойчива, чем алмаз при атмосферном давлении. Самая низкоэнергетическая фаза реализуется при соотношении 2/3 «хозяйской» и «гостевой» подрешеток. Структура на 0.39 эВ/атом менее устойчива, чем алмаз. Её твердость почти не меняется – 61-71 ГПа в зависимости от модели расчета, а вот запрещенная зона увеличивается до 4.1 эВ.

2. Получено правило формирования карбидов переходных металлов. С увеличением заполнения d-орбиталей связи ТМ-С становятся слабее и слабее слева направо в периодической таблице для 3d, 4d и 5d ТМ. Проникать атомам углерода в решетку металлов становится всё труднее, и Тс здесь выглядит переломной точкой – легко получать карбиды слева от него, и невозможно – справа. Это правило объясняет, почему карбиды ТсС и ОсС невозможны

3. Предложены три модели реконструкций поверхности диоксида титана (011) – титанил- TiO_2 , титанил- Ti_2O_3 , MF(111)- TiO . Предыдущие экспериментальные находки были описаны как реконструкции титанил- TiO_2 , титанил- Ti_2O_3 и MF(111)- TiO_3 в соответствии с СТМ изображениями и расчетами зонной структуры. Предложенные нами реконструкции энергетически более выгодны, чем они. Определены движущие силы образования этих реконструкций как баланс между поверхностным напряжением и минимумом поверхностной энергии.

4. Определены устойчивые реконструкции кристобалита, кварца и стишовита. У α -кристобалита (001) и стишовита (110) поверхности похожи на «плотную поверхность» α -кварца (001) – уплотненные верхние атомные уровни. В качестве проверки правильной работы эволюционных алгоритмов на кремнеземе получены две низкоэнергетические реконструкции α -кварца (001), одна из которых, названная нами «смещенной поверхностью», подтверждается экспериментом, а другая,

«плотная поверхность», известна по многим теоретическим исследованиям. Показано, что устойчивые реконструкции β -кristобалита (001), (111) и α -кварца (011) содержат активные формы кислорода, что может быть причиной их канцерогенности. Также мы проанализировали структуры нанокластеров Si_nO_m ($n \leq 10, 0 \leq m \leq 2n+9$), выбрав в качестве модельной системы Si_7O_m . При увеличении давления до атмосферного и температуре 150-700 К устойчивые структуры имеют на своей поверхности пероксиды, супероксиды и озониды. Что также может свидетельствовать о связи токсичных свойств кремнезема с наличием функциональных групп кислорода.

Публикации по теме диссертации

1. Zhu Q. Metastable host-guest structure of carbon / Zhu Q., Feys O.D., Bouffeffel S.E., Oganov A.R. // *Journal of Superhard Materials* – 2014. – Т. 36 – № 4 – С.246–256.
2. Wang Q. Explaining stability of transition metal carbides – and why TcC does not exist / Wang Q., German K.E., Oganov A.R., Dong H., Feys O.D., Zubavichus Y. V., Murzin V.Y. // *RSC Adv.* – 2016. – Т. 6 – № 20 – С.16197–16202.
3. Wang Q. The unexpectedly rich reconstructions of rutile TiO_2 (011)-(2 × 1) surface and the driving forces behind their formation: an ab initio evolutionary study / Wang Q., Oganov A.R., Feys O.D., Zhu Q., Ma D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Т. 18 – № 29 – С.19549–19556.
4. Lepeshkin S. Super-oxidation of silicon nanoclusters: Magnetism and reactive oxygen species at the surface / Lepeshkin S., Baturin V., Tikhonov E., Matsko N., Uspenskii Y., Naumova A., Feys O., Schoonen M.A., Oganov A.R. // *Nanoscale* – 2016. – Т. 8 – № 44.
5. Feys O.D. Tetrahedral honeycomb surface reconstructions of quartz, cristobalite and stishovite / Feys O.D., Wang Q., Lepeshkin S. V., Baturin V.S., Uspenskii Y.A., Oganov A.R. // *Scientific Reports* – 2018. – Т. 8 – № 1 – С.11947.