

Фазовые переходы в моноборидах вольфрама¹⁾

А. Г. Квашнин^{+,*2)}, А. И. Самцевич⁺

⁺Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

^{*}Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 января 2020 г.

После переработки 27 февраля 2020 г.

Принята к публикации 28 февраля 2020 г.

В данной работе проведено детальное исследование трех фаз моноборидов вольфрама, включая $I4_1/amd$ -WB, $Cmcm$ -WB и недавно предсказанную стабильную низкотемпературную $P\bar{4}2_1m$ -WB. Поиск кристаллической структуры стабильных и метастабильных моноборидов вольфрама проводился с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX с общим количеством атомов в рассматриваемой элементарной ячейке до 36. Возможные фазовые переходы между предсказанными фазами WB были всесторонне исследованы путем построения (P, T) -фазовой диаграммы, показывающей диапазоны термодинамической устойчивости. Исследование путей структурных фазовых превращений было проведено методом упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB). Такой метод позволяет исследовать структурные изменения во время фазовых переходов между моноборидами.

DOI: 10.31857/S0370274X20060089

Введение. Бориды переходных металлов широко используются во многих практических приложениях, вследствие того, что высшие бориды металлов являются сверхтвердыми материалами [1–9]. Однако с фундаментальной точки зрения представлять интерес могут не только высшие бориды. Ранее проведенные эксперименты показали, что существуют две полиморфные модификации моноборидов вольфрама, имеющие пространственные группы $I4_1/amd$ и $Cmcm$ соответственно [10, 11]. Первые экспериментальные работы о монобориде вольфрама указывали на существование тетрагональной структуры типа α -MoB с пространственной группой симметрии $I4_1/amd$ [10]. Позднее структура была переименована в α -WB. Рентгеноструктурный анализ показал, что образец W-B состоит из низкотемпературной фазы α -WB и высокотемпературной ромбической фазы типа CrB, обозначенной как β -WB (пространственная группа симметрии $Cmcm$) [11]. Кристаллическая структура этого соединения была комплексно исследована в экспериментах, которые показали, что она изоструктурна фазе моноборида хрома CrB [12]. Разница энтальпий образования между α - и β -фазами моноборида вольфрама равна 13 мэВ/атом [6, 13].

Недавние теоретические исследования [7] свидетельствуют о существовании новой низкотемпературной фазы WB с пространственной группой симметрии $P\bar{4}2_1m$, которая является термодинамически стабильной в диапазоне температур от 0 до 300 К при нормальном давлении [7]. $P\bar{4}2_1m$ -WB имеет более низкую энтальпию образования по сравнению с α -WB (разница составляет 12 мэВ/атом [7]). Таким образом, нерешенным остается вопрос о возможности экспериментального синтеза данной низкотемпературной фазы.

Для решения этой проблемы в данной работе был проведен эволюционный поиск стабильных моноборидов вольфрама. Детальное комплексное исследование фазовых переходов между α -, β - и $P\bar{4}2_1m$ -WB фазами позволило построить фазовую (P, T) диаграмму, которая показывает области термодинамической стабильности каждой из фаз. Более детальное исследование структурных фазовых переходов $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd(\beta)$ позволило определить активационный барьер перехода.

Методы исследования. Поиск термодинамически стабильных соединений моноборидов вольфрама проводился с использованием эволюционного алгоритма USPEX [14–16]. Первое поколение для поиска (120 структур) было сгенерировано операторами произвольной симметрии и произвольной топологии [18] с количеством атомов в элементарной ячейке – 24, в то время как последующие поколения (100

¹⁾См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

²⁾e-mail: A.Kvashnin@skoltech.ru

структур в каждом) состояли из 20 % структур произвольной симметрии [17] и топологии [18], а также 80 % структур, генерируемых операторами наследственности, мутации мягких мод и трансмутации. Для каждого рассматриваемого соединения была проведена релаксация геометрии с использованием метода теории функционала электронной плотности (DFT – Density Functional Theory) [19, 20]. Был использован метод обобщенного градиентного приближения (GGA – Generalized gradient approximation) с параметризацией Пердью–Бурке–Эрнзенхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) для обменно-корреляционного функционала [21]. Для расчетов использовался программный пакет VASP [22–24]. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 500 эВ. Разбиение первой зоны Бриллюэна на сетку из k -точек проводилось с разрешением $2\pi \times 0.05 \text{ \AA}^{-1}$.

Для всех предсказанных кристаллических структур были проведены высокоточные вычисления физических свойств. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее, чем 0.01 эВ/\AA . Для обеспечения достаточной точности был выбран набор k -точек: $10 \times 10 \times 4$ ($I4_1/amd$ -WB), $6 \times 10 \times 4$ ($Cmcm$ -WB) и $10 \times 10 \times 8$ ($P4_21m$ -WB) в первой зоне Бриллюэна исследуемых структур согласно схеме Монхроста–Пака [25].

Свободная энергия Гиббса в квазигармоническом приближении рассчитывается по формуле [26]:

$$G(P, T) = E_0(V) + F_{\text{vib}}(T, V) + P(T, V)V,$$

где E_0 – полная энергия системы, P – давление:

$$P(T, V) = -\frac{\partial(E_0(V) + F_{\text{vib}}(T, V))}{\partial V},$$

а F_{vib} – свободная энергия Гельмгольца, которая вычисляется следующим образом [26]:

$$F_{\text{vib}}(T, V) = k_B T \int_{\Omega} g(\omega(V)) \times \times \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega(V)}{k_B T} \right) \right] d\omega + \frac{1}{2} \int g(\omega(V)) \hbar\omega d\omega.$$

Здесь $g(\omega, V)$ – плотность фононных состояний в заданном объеме ячейки, которая рассчитывалась в программном пакете VASP [22–24] методом конечного смещения атомов. Фононные частоты рассчитывались программным пакетом PHONOPY [27, 28]. Фазы сосуществуют в точках (P, T) , где разница между свободными энергиями Гиббса для обеих фаз равна нулю. Линия, вдоль которой наблюдается сосуществование фаз, называется линией фазового равновесия.

Материалы с высокой температурой плавления, такие как бориды вольфрама ($> 3000 \text{ K}$) [29], могут применяться при экстремально высоких температурах. В таких условиях учет ангармонической поправки к свободной энергии Гиббса является обязательным [26]:

$$F(T) = E_0(V) + F_{\text{vib}}(V, T) + F_A(V, T). \quad (1)$$

Ангармонический вклад вычисляется следующим образом [30]:

$$F_A(V, T) \approx A_2 T^2, \quad (2)$$

где A_2 определяется эмпирической формулой [30]

$$A_2 = \frac{3k_B}{\Theta_H} (0.0078 \langle \gamma \rangle - 0.0154). \quad (3)$$

Здесь Θ_H – это гармоническая температура Дебая, которая определяется следующим образом [26]:

$$\Theta_H = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{5}{3} \langle \omega^2 \rangle \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где $\langle \omega^2 \rangle$ – усредненный квадрат фононной частоты. В теории Дебая усредненный параметр Грюнайзена определяется как

$$\langle \gamma \rangle = -\frac{d \ln(\Theta_H)}{d \ln(V)}. \quad (5)$$

Параметр Грюнайзена также может быть рассчитан из зависимости фононных мод от приложенного давления [31]

$$\langle \gamma \rangle = \langle \gamma_i \rangle = \left\langle \frac{B_0}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dp} \right\rangle, \quad (6)$$

где ω_i – фононная частота i -й моды, B_0 – объемный модуль, p – давление.

Оба уравнения ((5) и (6)) дают схожие значения параметра Грюнайзена с разницей ± 0.08 . Например, для чистого вольфрама полученные величины параметра Грюнайзена, равные 1.755 (уравнение (5)) и 1.68 (уравнение (6)), близки к экспериментальному значению 1.7 [29]. Параметры Грюнайзена, рассчитанные для h -BN (0.09) и c -BN (1.02) также соизмеримы со сторонними данными (0.1 и 0.95 соответственно) [26].

Исследование путей фазовых превращений для предсказанных монокристаллов вольфрама было проведено с использованием реализованного в программном комплексе USPEX [14–16] метода упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB) [17]. Начальные траектории перехода между двумя фазами ($P4_21m$ и $I4_1/amd$) были построены с помощью алгоритма сопоставления кристаллических структур друг с другом, предложенного В. Стефановичем (V. Stevanović)

и др. [32]. Этот алгоритм основан на критериях минимизации общего евклидова расстояния между соответствующими атомами в конечных структурах и минимизации изменения координации атомов вдоль пути перехода. Алгоритм состоит из двух шагов. На первом этапе алгоритм ищет наиболее удобные представления начальной и конечной структур ($P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$). Это позволяет выполнить оптимальное отображение элементарных ячеек этих структур [32]. На этом этапе две примитивные ячейки приводятся к одинаковому количеству атомов с учетом всей симметрии неэквивалентных суперъячеек, количество которых определяется с помощью теории Харт–Форкада (Hart–Forcade) [33]. На втором этапе атомы структуры помещаются обратно внутрь двух сгенерированных суперъячеек. Поиск оптимального атомного отображения осуществлялся с помощью специальных операций на двух наборах атомных позиций [32], соответствующих структурам $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$. Эти операции должны удовлетворять следующим условиям: (i) условие сохранения всех операций симметрии родительских решеток Браве, (ii) начало координат должно находиться в узле решетки, и (iii) условие независимости перестановки индексов химически идентичных атомов. Каждая выбранная операция симметрии, положение атомов или перестановка индексов атомов рассматривается как единое отображение между структурами и траекторией в конфигурационном пространстве [32]. Среди множества возможных комбинаций оптимальным является атомное отображение, которое дает минимальную диссоциацию химических связей, т.е. координация атомов по траектории движения не опускается ниже координации в конечных структурах [32].

Таким образом, было сгенерировано большое количество начальных путей перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$. После этого каждый из сгенерированных путей переходов был оптимизирован методом VCNEB для определения оптимального пути перехода, соответствующего наименьшей энергии и в дальнейшем используемого для детального анализа. Силы, действующие на атомы и механические напряжения в методе VCNEB, рассчитывались с помощью программного пакета VASP [22–24] с параметризацией PBE для обменно-корреляционного функционала [21]. Расчет VCNEB начинался с перехода, состоящего из 21 промежуточной структуры, количество которых автоматически увеличивалось в соответствии с работой алгоритма VCNEB. Количество атомов в рассматриваемых суперъячейках было равно 48

из-за разницы количества атомов в примитивных ячейках структур $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$, которые были равны 12 и 16 соответственно. Это приводит к моделированию фазового перехода в большой размерности конфигурационного пространства. Для точного определения переходных состояний (ПС) и промежуточных минимумов, соответствующих потенциальным метастабильным промежуточным фазам (МС), использовалась техника восходящего – спускающегося изображения (*climbing image – descending image technique*) [34]. Константы упругости для метода VCNEB варьировались от 7 до $10 \text{ эВ}/\text{Å}^2$. Количество шагов для VCNEB было равно 370. Анализ межатомных контактов при фазовом превращении проводился с использованием программного пакета для кристаллохимического анализа TOPOS [35], который позволяет проводить топологический анализ и определять топологические связи между промежуточными структурами.

Результаты исследования. Предсказание термодинамически стабильных соединений моноборидов вольфрама было проведено с использованием эволюционного алгоритма предсказания кристаллических структур USPEX с постоянным составом. Изменение полной энергии различных фаз моноборидов вольфрама в зависимости от номера поколения в эволюционном поиске показано на рис. 1а. Видно, что три полиморфные модификации WB являются самыми низкоэнергетическими: $I4_1/amd$ -WB, $Cmcm$ -WB и $P\bar{4}2_1m$ -WB, что соответствует результатам из работы [7]. Также из рис. 1а можно заметить, что разница между энергиями $I4_1/amd$ -WB (α -WB) и $P\bar{4}2_1m$ -WB составляет 24 мЭВ/с.е. (с.е. – стехиометрическая единица), что сравнимо с разницей энергий между фазами α и β (31 мЭВ/с.е.).

Из изображенной на рис. 1b рассчитанной зависимости полной энергии моноборидов вольфрама от объема видно, что у $P\bar{4}2_1m$ -WB энергия меньше, чем у α -WB при равновесном объеме, в то время как равновесный объем $P\bar{4}2_1m$ -WB больше. Относительное расположение полученных зависимостей полной энергии от объема для $P\bar{4}2_1m$ и α -WB позволяет получить информацию о давлении, необходимом фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$. Давление может быть определено из условия равенства свободных энергий Гиббса двух фаз, что также эквивалентно углу наклона общей касательной линии к зависимостям $E(V)$ [36] при $T = 0 \text{ К}$, см. пунктирную линию на рис. 1b [36].

Давление фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ при 0 К, рассчитанное с помощью метода общей касательной линии [36], оказалось равным 12.9 ГПа, близ-

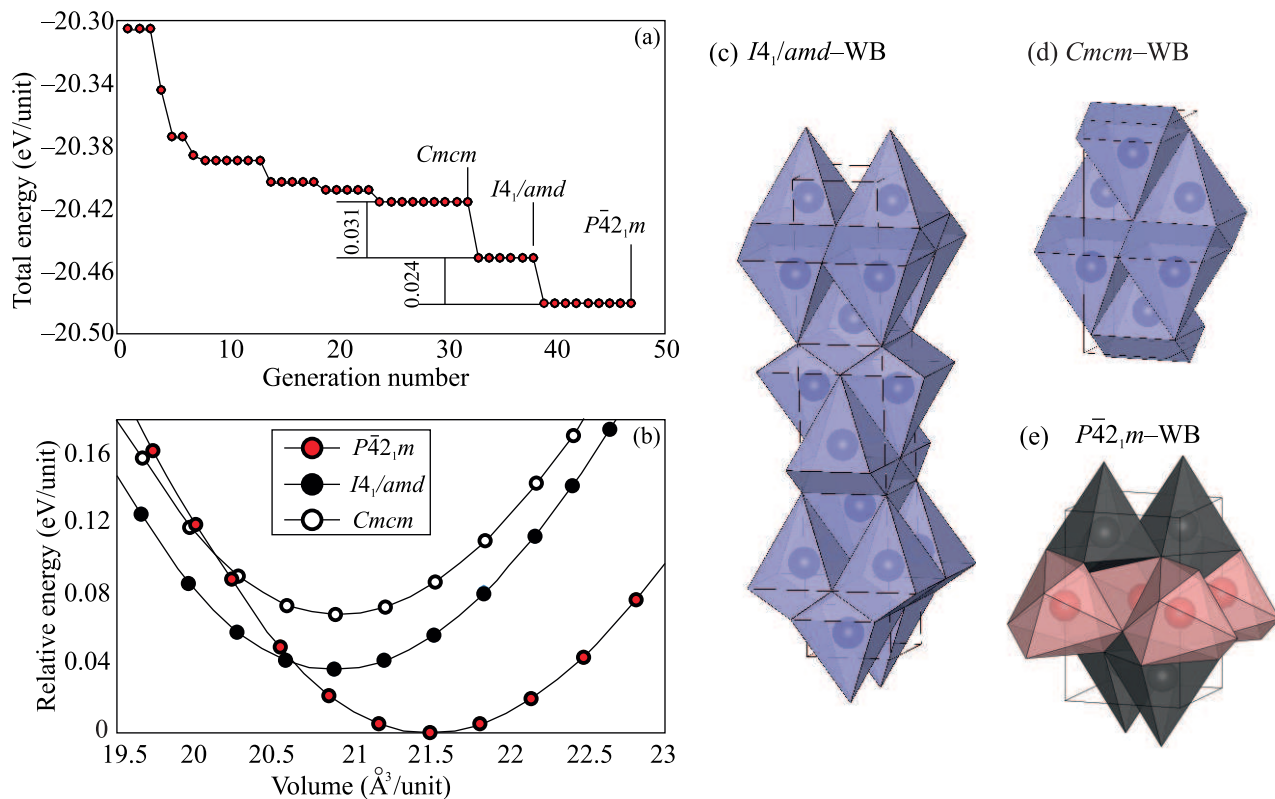


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Полная энергия системы как функция количества поколений в эволюционном поиске для фаз WB. (b) – Полная энергия системы, приходящаяся на стехиометрическую единицу в зависимости от объема рассмотренных монокристаллов вольфрама. (c)–(e) – Кристаллические структуры фаз $I4_1/amd$, $Cmcm$ и $P\bar{4}2_1m$. Атомы бора находятся в вершинах многогранников. Синий, черный и красный цвета соответствуют симметрично неэквивалентным атомам вольфрама. Кристаллические структуры визуализированы с помощью программы VESTA [37]

ким к значению 11.8 ГПа из работы [8]. Объемы элементарных ячеек β -WB и α -WB практически равны, но энергия равновесного состояния у β -WB больше, чем у α -WB (см. рис. 1b). С физической точки зрения это означает, что $I4_1/amd$ не может осуществить фазовый переход в $Cmcm$ -WB под действием внешнего конечного давления. Единственный путь для совершения фазового перехода α -фазы в β -фазу – это увеличение температуры. Именно такой путь используется в экспериментах по синтезу этих материалов [10, 11].

Кристаллическая структура исследованных монокристаллов вольфрама изображена на рис. 1с–е. Атомы бора находятся в вершинах многогранников и не показаны в явном виде. Синие полиэдры соответствуют окружению атома вольфрама атомами бора. Фазы α и β -WB отличаются взаимным расположением слоев в своих кристаллических структурах (см. рис. S1 дополнительного материала). Структура α -WB составлена из WB-слоев с упаковкой АВ. Каждый слой повернут относительно другого на 90° , в

то время как β -WB имеет упаковку AA' , где каждый слой сдвинут относительно соседнего на половину параметра решетки a (см. рис. S1 дополнительного материала). В обеих фазах каждый атом W координирован шестью атомами бора и семью атомами вольфрама и имеет координационное число 13. Новая фаза $P\bar{4}2_1m$ -WB также может быть представлена в виде слоистой структуры, но каждый слой получен путем соединения слоев А и В структуры α -WB (см. рис. S2 дополнительного материала). Каждый слой состоит из двух атомов вольфрама, имеющих позиции Уайкоффа (Wyckoff) $2b$ (0.000, 0.000, 0.500) и $4e$ (0.754, 0.254, 0.131). Атом вольфрама в позиции $2b$ координирован 6 атомами бора и 10 атомами вольфрама, в то время как второй атом вольфрама координирован 8 атомами бора и 8 атомами вольфрама. Изменение координационного числа атомов вольфрама в процессе фазового превращения наглядно приведено на рис. S3 дополнительного материала.

Как было показано ранее [7], фаза $P\bar{4}2_1m$ -WB имеет меньшую свободную энергию Гиббса по срав-

нению с α -WB при температурах ниже 250 К. При увеличении температуры (до 2100 К) α -WB становится термодинамически стабильнее по сравнению с $P\bar{4}2_1m$ -WB. Дальнейшее увеличение температуры приводит к фазовому переходу в β -WB. Для исследования областей термодинамической стабильности необходимо построить фазовые диаграммы в координатах “давление–температура”. Вычисления свободной энергии Гиббса проводились в квазигармоническом и ангармоническом приближениях. В результате были построены подробные фазовые диаграммы (рис. 2) в координатах “давление–температура”, ко-

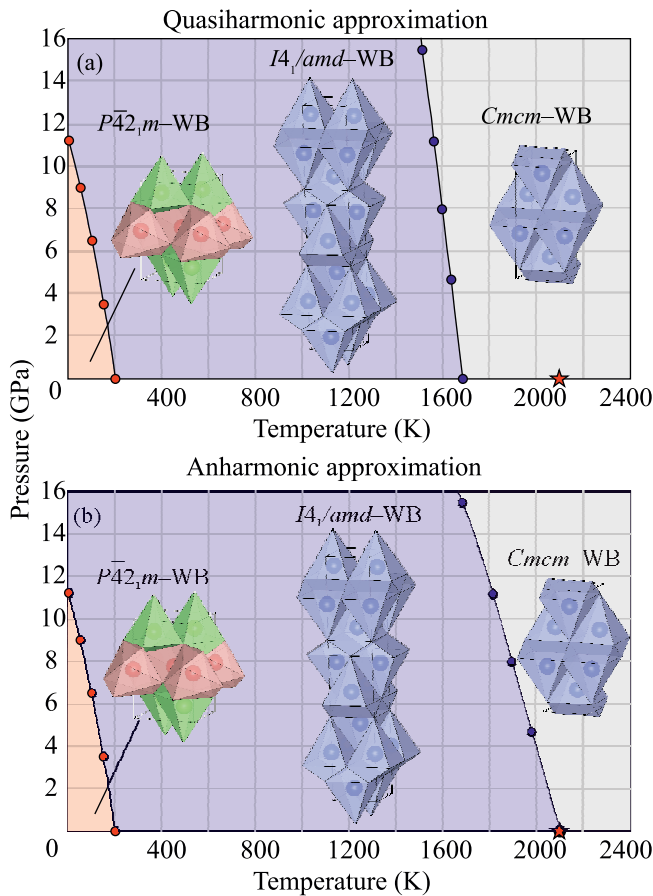


Рис. 2. (Цветной онлайн) Фазовые диаграммы сосуществования моноборидов вольфрама, рассчитанные с использованием квазигармонического (а) и ангармонического (б) приближений. Красная точка в виде звезды на оси температур обозначает экспериментальные данные из работы [13]

торые позволили определить возможные области существования фаз моноборидов вольфрама. Из диаграмм видно, что граница фазового равновесия между фазами $P\bar{4}2_1m$ и $I4_1/amd$ начинается с давления 11.8 ГПа (0 К), см. рис. 2. При увеличении темпера-

туры до 200 К давление уменьшается до 0 ГПа, см. рис. 2а, как показывают расчеты, проведенные в рамках квазигармонического и ангармонического приближений. Ангармонический вклад при низких температурах является пренебрежимо малым и не влияет на результат.

При более высоких температурах ~ 1600 К α -фаза претерпевает фазовый переход в β -фазу в соответствии с квазигармоническим приближением (см. рис. 2а). Ангармоническое приближение дает более высокую температуру фазового перехода ~ 2100 К (см. рис. 2б), которая практически совпадает с экспериментальным значением 2110 К [13]. Также из полученных данных видно, что температура перехода уменьшается с ростом давления. Так, α -WB переходит в β -WB при температуре ~ 1800 К, если приложить давление 15 ГПа (см. рис. 2б).

Таким образом, можно сделать вывод, что предсказанная фаза моноборида вольфрама $P\bar{4}2_1m$ -WB может быть получена, но только в условиях очень высокого давления. Это достаточно трудоемкий и дорогостоящий технологический процесс. В настоящее время эксперименты по синтезу боридов вольфрама β -WB или α -WB, как правило, проводятся при высоких температурах и низких давлениях.

Для исследования особенностей структурного фазового перехода фазы $P\bar{4}2_1m$ в $I4_1/amd$ -WB (α -фаза) при 0 ГПа был использован метод VCNEB [17]. При давлении 0 ГПа $P\bar{4}2_1m$ -WB имеет меньшую энтальпию образования, чем $I4_1/amd$ -WB на 12 мэВ/атом. Механизм исследуемого фазового перехода достаточно сложный из-за большого количества атомов в рассматриваемых ячейках, что является причиной несоответствия примитивных ячеек $I4_1/amd$ и $P\bar{4}2_1m$ -WB, которые состоят из 16 и 12 атомов соответственно. В результате этого несоответствия моделирование фазового перехода проводилось в конфигурационном пространстве большой размерности (общее количество атомов 48, рассматриваемая структура – $W_{24}B_{24}$). Суперъячейки представлены на рис. 3б-д.

Канонические подходы, которые обычно учитывают только движение атомов в кристаллической структуре, не являются лучшим способом описания таких сложных переходов. С физической точки зрения более корректным является рассмотрение изменения связности кристаллической структуры [38], а не движения атомов. Этот подход показывает, какие межатомные контакты нарушаются и какие новые контакты создаются в процессе перехода. В рассмотренном фазовом переходе ($P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$) атомы бора подвергаются сложным движениям и пере-

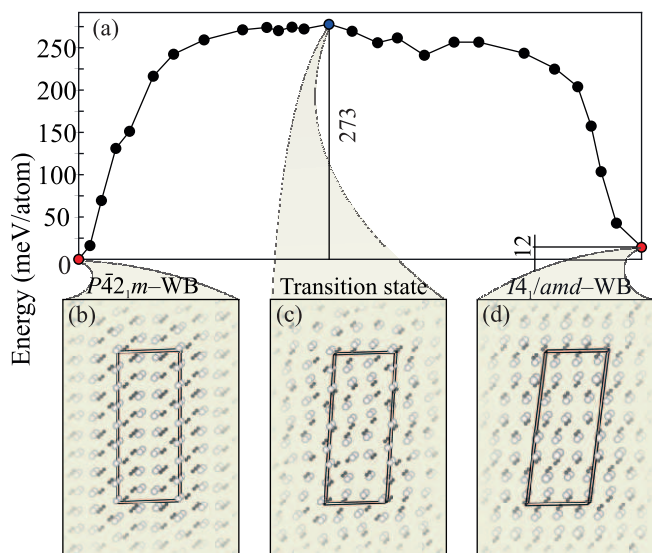


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Путь и барьер фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ при 0 К и 0 ГПа. Кристаллические структуры. (b) – Исходной структуры $P\bar{4}2_1m$ -WB, (c) – промежуточного состояния и (d) – конечной структуры $I4_1/amd$ -WB. Атомы вольфрама отмечены белым цветом; атомы бора – темно-серые

строениям структуры по сравнению с атомами вольфрама (вольфрам намного тяжелее бора). Поэтому в расчетах подробно рассматривалась только эволюция подрешеток вольфрама, но атомы бора, тем не менее, в расчетах рассматривались. На рисунке S3 (см. дополнительный материал) показаны изменения в подрешетке бора и борной координации в течение структурного фазового перехода. Можно отметить, что два симметрично неэквивалентных атома вольфрама в структуре $P\bar{4}2_1m$ изменяют свою борную координацию, а затем занимают одну позицию Уайкоффа (Wyckoff) в структуре $I4_1/amd$.

Каждый атом вольфрама в подрешетке вольфрама структуры $I4_1/amd$ -WB имеет координационное число 10, в то время как в структуре $P\bar{4}2_1m$ -WB присутствуют два симметрично неэквивалентных атома с координацией 8 и 10 соответственно (см. рис. S2 в дополнительных материалах). В процессе фазового перехода число атомов вольфрама в промежуточных структурах меняется в пределах от 8 до 12.

Таблица 1. Четыре типа атомов в подрешетке вольфрама, выделенных на основе анализа эволюции химических связей

$P\bar{4}2_1m$ -WB	$I4_1/amd$ -WB
8 + 4	10 + 2
8 + 3	10 + 1
10 + 2	10 + 2
10 + 1	10 + 1

Для каждого атома вольфрама были выбраны специфические окружения, представляющие собой связи W-W, которые образуются или разрываются в процессе фазового перехода. По этому критерию все атомы вольфрама можно разделить на четыре группы, соответствующие разным типам эволюций связей. Рассматриваемые группы приведены в табл. 1. Первое число показывает координационное число выбранного атома вольфрама в начальной структуре, второе число показывает дополнительные атомные контакты, которые будут образованы в процессе перехода. Например, первая строка показывает, что для структуры $P\bar{4}2_1m$ -WB выбранный атом вольфрама имеет 8 связей (координационное число 8); 4 дополнительных межатомных контакта будут созданы и 2 контакта будут разорваны в процессе фазового перехода в структуру $I4_1/amd$ -WB. Таким образом, этот выбранный атом вольфрама будет иметь 10 связей W-W в своей координационной сфере.

Такое описание позволяет представить движение атомов вольфрама с точки зрения изменения их координационного числа, т.е. создания и разрыва межатомных контактов (см. рис. 4).

Переходные состояния определяют пересечение различных топологий, т.е. точку, в которой образуются или разрываются химические связи. На рисунке 3а показан вычисленный энергетический профиль пути перехода, который состоит из большого количества локальных минимумов. Такой путь перехода изображает процесс нуклеации новой фазы при реальном фазовом переходе в твердом теле. Полученные промежуточные минимумы настолько незначительны, что в эксперименте вряд ли будут наблюдаться: кинетика перехода приведет к сглаживанию этих локальных минимумов при фазовом переходе. Переходное состояние с наибольшей энергией имеет пространственную группу $P1$ и обладает энергией на 273 мэВ/атом выше энергии фазы $P\bar{4}2_1m$ -WB, и соответственно, выше энергии $I4_1/amd$ -WB фазы на 255 мэВ/атом.

Следует сделать два важных замечания, касающихся механизма этого поэтапного фазового перехода. Во-первых, обсуждаемый здесь механизм перехода является наилучшим механизмом среди опробованных, т.е. обладает наименьшей энергией активационного барьера. Однако, поскольку не была проведена глобальная оптимизация путей фазовых превращений, нельзя исключать возможность существования других механизмов с меньшим барьером перехода. В настоящее время глобального поиска по путям перехода не существует даже в рамках приближения среднего поля. Во-вторых, представлен-

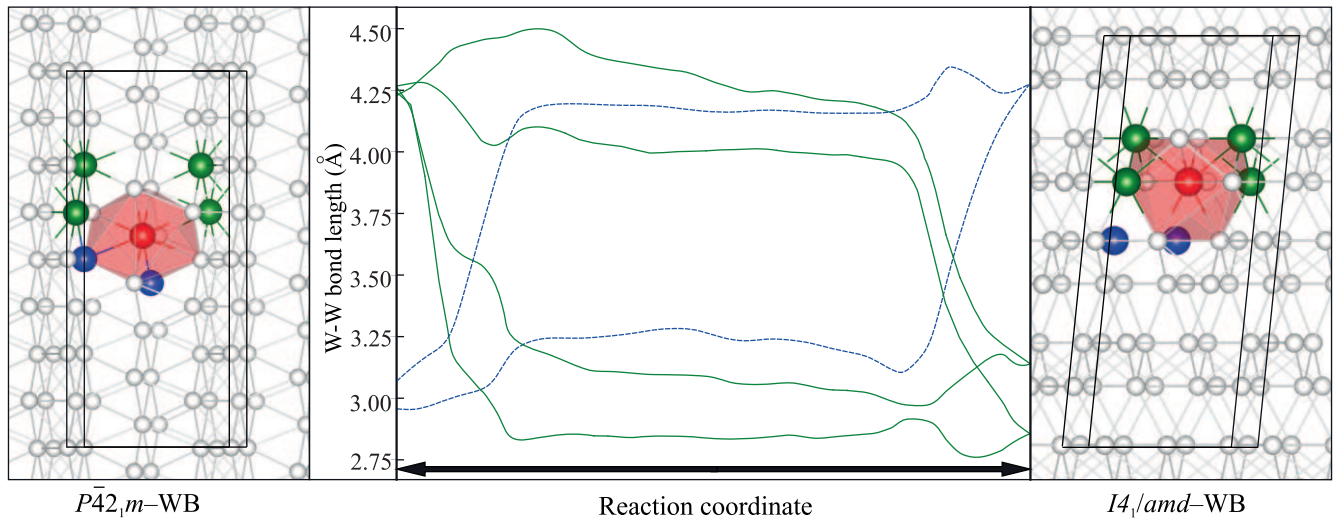


Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение координации выбранных атомов вольфрама (красный цвет). Атомы вольфрама, не претерпевающие изменения межатомных контактов в структуре $P\bar{4}2_1m$ -WB, изображены зеленым цветом; атомы вольфрама, имеющие межатомные контакты, которые разрываются при переходе в структуру $I4_1/amd$ -WB, изображены синим цветом

ный механизм фазового перехода основан на приближении среднего поля, в котором все элементарные ячейки построенной суперъячейки в данный момент времени проходят одинаковую эволюцию. В реальности фазовые переходы являются процессом зарождения и роста. Таким образом, приближение среднего поля относится к грубым, но кристаллографически и интуитивно понятным моделям. Полное изучение явлений зарождения и роста требует очень больших систем (более 100 атомов) и современных методов выборки, таких как выборка переходных процессов (см., например, [39]). В наших недавних работах используется эта методология (также реализованная в коде USPEX), и показано, что такое моделирование требует точного потенциала межатомного взаимодействия на уровне метода DFT, и в настоящее время является недоступным для расчета.

Выводы. В данной работе проведено детальное исследование структурных фазовых переходов в моноборидах вольфрама. Были построены фазовые (P, T)-диаграммы, которые показывают области стабильности трех исследованных фаз моноборидов вольфрама по отношению друг к другу. Недавно предсказанная фаза $P\bar{4}2_1m$ -WB оказалась термодинамически стабильной при низких температурах < 300 К. При повышении температуры она претерпевает фазовый переход в известную фазу α -WB. Детальное исследование фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$ было проведено с использованием нового подхода, который объединяет в себе ме-

тод упругой ленты с переменной ячейкой (VCNEB) и универсальный кристаллохимический аналитический программный комплекс TOPOS. Использованный комбинированный подход позволил рассчитать активационный барьер фазового перехода $P\bar{4}2_1m \rightarrow I4_1/amd$.

Авторы благодарят С. С. Меланж за техническую поддержку и проф. Г. А. Паскаля за обсуждение полученных результатов. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: проект # 19-72-30043.

Расчеты выполнены с использованием суперкомпьютеров Arkuda и Pardus Центра энергетических наук и технологий Сколковского института науки и технологий.

1. H. Itoh, T. Matsudaira, S. Naka, H. Hamamoto, and M. Obayashi, *J. Mater. Sci.* **22**(8), 2811 (1987).
2. Q. Gu, G. Krauss and W. Steurer, *Adv. Mater.* **20**(19), 3620 (2008).
3. E. Zhao, J. Meng, Y. Ma, and Z. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**(40), 13158 (2010).
4. R. Mohammadi, A. T. Lech, M. Xie, B. E. Weaver, M. T. Yeung, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**(27), 10958 (2011).
5. S. Aydin, Y. O. Ciftci, and A. Tatar, *J. Mater. Res.* **27**(13), 1705 (2012).
6. X.-Y. Cheng, X.-Q. Chen, D.-Z. Li, and Y.-Y. Li, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **70**(2), 85 (2014).

7. A. G. Kvashnin, H. A. Zakaryan, C. Zhao, Y. Duan, Y. A. Kvashnina, C. Xie, H. Dong, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**(12), 3470 (2018).
8. C. Zhao, Y. Duan, J. Gao, W. Liu, H. Dong, H. Dong, D. Zhang, and A. R. Oganov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**(38), 24665 (2018).
9. A. G. Kvashnin, Z. Allahyari, and A. R. Oganov, *J. Appl. Phys.* **126**(4), 040901 (2019).
10. R. Kiessling, *Acta Chem Scand.* **1**, 839 (1947).
11. S. Okada, K. Kudou, and T. Lundstrom, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1R), 226 (1995).
12. S. A. Gromilov, S. A. Kinelovskii, A. V. Alekseev, and I. B. Kirienko, *J. Struct. Chem.* **51**(6), 1126 (2010).
13. H. Duschaneck and P. Rogl, *J. Phase Equilibria.* **16**(2), 150 (1995).
14. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
15. A. R. Oganov, Y. Ma, A. O. Lyakhov, M. Valle, and C. Gatti, *Rev. Miner. Geochem.* **71**(1), 271 (2010).
16. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
17. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, *Comput. Phys. Commun.* **184**(4), 1172 (2013).
18. P. V. Bushlanov, V. A. Blatov, and A. R. Oganov, *Comput. Phys. Commun.* **236**, 1 (2019).
19. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**(3B), B864 (1964).
20. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(4), A1133 (1965).
21. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996).
22. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**(1), 558 (1993).
23. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**(20), 14251 (1994).
24. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**(16), 11169 (1996).
25. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188 (1976).
26. G. Kern, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59**, 8551 (1999).
27. A. Togo and I. Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).
28. A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
29. A. F. Guillermet and G. Grimvall, *Phys. Rev. B* **44**(9), 4332 (1991).
30. D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Courier Corporation, N.Y. (1998), 516 p.
31. J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, and P. Vogl, *Phys. Rev. B* **28**(8), 4579 (1983).
32. V. Stevanović, R. Trottier, Ch. Musgrave, F. Therrien, A. Holder, and P. Graf, *Phys. Rev. Mater.* **2**(3), 033802 (2018).
33. G. L. W. Hart and R. W. Forcade, *Phys. Rev. B* **77**(22), 224115 (2008).
34. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. A. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**(22), 9901 (2000).
35. V. A. Blatov and A. P. Shevchenko, *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576 (2014).
36. M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**(10), 5668 (1982).
37. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
38. V. A. Blatov, A. A. Golov, C. Yang, Q. Zeng, and A. A. Kabanov, *Sci. Rep. Springer US* April. P.1–12 (2019).
39. P. G. Bolhuis, D. Chandler, C. Dellago, and P. L. Geissler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**(1), 291 (2002).