

РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТАБИЛЬНОСТИ  
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ В КРИСТАЛЛАХ  
КАППА-ФАЗ  $Me_{3+x}W_{10-x}C_{3+y}$  ( $Me = Fe, Co, Ni$ )

© 2020 г. И. И. Чуев<sup>a,\*</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>a</sup>, С. В. Коновалихин<sup>a</sup>, С. А. Гуда<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова, Черноголовка Московской области, Россия

<sup>b</sup>Южный федеральный университет, Ростов на Дону, Россия

\*e-mail: ichuev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 01.07.2019 г.

После доработки 01.07.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Проведены DFT-расчеты стабильности каппа-фазы соединений  $Me_{3+x}W_{10-x}C_{3+y}$  ( $Me = Fe, Co, Ni$ ). Для расчетов кристаллических структур с разупорядоченными позициями использован аддитивный подход. Кристаллическое строение каппа-фазы представлено в виде суперпозиции четырех структур:  $Me_3W_{10}C_4$  (A),  $Me_3W_{10}C_3$  (B),  $Me_4W_9C_4$  (C) и  $Me_4W_9C_3$  (D). Характер статистической разупорядоченности в кристалле определен на основании относительных вкладов этих структур. Оценка вклада каждой структуры проведена на основании расчетных величин энтальпий. В рамках предложенного подхода изучено влияние  $3d$ -металла на стабильность каппа-фазы и характер статистической разупорядоченности.

**Ключевые слова:** метод функционала плотности, каппа-фаза, статистическая разупорядоченность

DOI: 10.31857/S0044453720070080

Изучение кристаллической структуры тройных карбидов  $Me-W-C$  играет важную роль для понимания процесса образования сложных карбидных фаз на основе вольфрама, имеющих широкое практическое применение [1, 2]. По данным [2–7], структура каппа-фаз относится к гексагональной сингонии с пространственной

группой  $P6_3/mmc$  (N 194), тип металлической подрешетки –  $Mn_3Al_{10}$ , в которой тригонально-призматические (2c) и октаэдрические (6g) позиции заполнены атомами углерода (рис. 1).

Следует отметить, что для  $k$ -( $Me-W-C$ )-фаз характерна широкая область гомогенности, что проявляется в изменениях объема элементарной

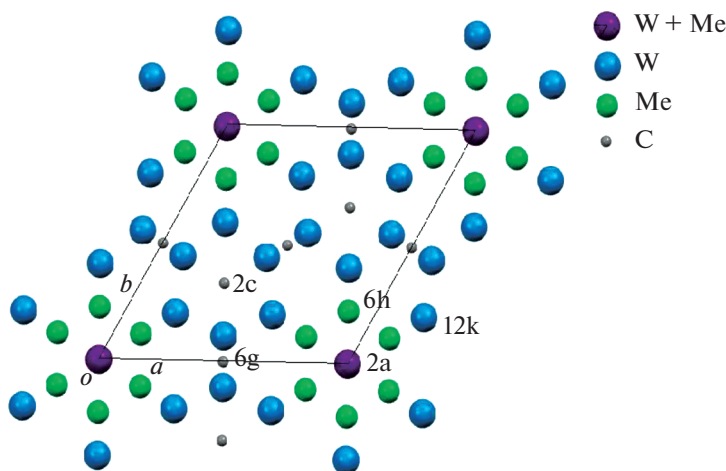


Рис. 1. Структура каппа-фазы (проекция вдоль гексагональной оси  $c$ ).

**Таблица 1.** Формулы структур А–D, составляющих каппа-фазы и их вклад ( $\mu$ ) по данным рентгенодифракционного анализа

	$\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$	$\mu(\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54})$	$\mu(\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59})$	$\mu(\text{Ni}_{3.35}\text{W}_{9.65}\text{C}_4)$
A	$x = 0, y = 1 \text{ Me}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$	0–0.43	0.59	0.65
B	$x = 0, y = 0 \text{ Me}_3\text{W}_{10}\text{C}_3$	0–0.43	0.41	–
C	$x = 1, y = 1 \text{ Me}_4\text{W}_9\text{C}_4$	0.11–0.54	–	0.35
D	$x = 1, y = 0 \text{ Me}_4\text{W}_9\text{C}_3$	0.03–0.46	–	–

ячейки [3]. Причину таких изменений позволили установить структурные исследования соединений  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  [5] и  $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$  [6]. Оказалось, что изменения объема элементарной ячейки связаны со статистической разупорядоченностью позиций 2a и 2c [3, 6, 7]. Так, несмотря на меньший металлический радиус Co по сравнению с Fe, объем элементарной ячейки  $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$  –  $416.35 \text{ \AA}^3$  [6] больше, чем у  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  –  $412.4 \text{ \AA}^3$  [5]. В соединении  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  атомы W и Fe разупорядочены в позициях 2a и 6h, а атом углерода в позиции 2c обладает частичной заселенностью. В  $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$  установлена лишь частичная заселенность атома углерода в позиции 2c, а позиции 2a и 6h полностью заселены атомами W. Таким образом, замещение атома W меньшим по размеру атомом Fe в позициях 2a и 6h приводит к уменьшению объема элементарной ячейки.

Учитывая, что металлы в ряду Fe, Co, Ni – соседни в периодической системе и их металлические радиусы близки, можно ожидать аналогию в их кристаллическом строении. Однако экспериментально наблюдается качественное различие в характере статистической разупорядоченности и как, следствие, изменение содержания атомов 3d металла Me в элементарной ячейке  $k$ -(Me–W–C). Цель данной работы – изучение влияния природы атома 3d металла на характер статистической разупорядоченности и стабильность  $k$ -(Me–W–C) (Me = Fe, Co, Ni) методом DFT.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводились методом DFT по программе VASP 5.0 [8, 9]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалась GGA-аппроксимация [10] по схеме PBE [11, 12]. При оптимизации и расчетах электронной структуры использовалась  $\Gamma$ -центрированная  $k$ -сетка  $11 \times 11 \times 11$ . Для построения базиса использовалось разложение по плоским волновым функциям с кинетической энергией в интервале до 500 эВ. Точность сходимости по энергии при оптимизации  $\leq 10^{-4}$  эВ/атом. Коррекция ван-дер-ваальсова взаимодействия проводилась по методу DFT-D3 Гримма [13, 14].

Расчет энтальпии образования проводился на основании выражения:

$$\Delta H(\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}) = (E_{\text{кр}}(\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}) - (3+x)E(\text{Me}) - (10-x)E(\text{W}) - (3+y)E(\text{C}))/N, \quad (1)$$

где  $E_{\text{кр}}(\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y})$  – энергия элементарной ячейки  $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$ ;  $E(\text{Me})$ ,  $E(\text{W})$ ,  $E(\text{C})$  – энергия наиболее стабильных кристаллических фаз в расчете на один атом;  $N$  – число атомов в элементарной ячейке.

Анализ электронного строения проводился на основании диаграмм СОНР (crystal orbital Hamiltonian population) [15] построенных по программе Lobster [16]. Расчет зарядов и порядков связей проводился по методу DDEC6 [17–20].

Моделирование кристаллических структур с разупорядоченными позициями предполагает проведение расчетов для суперъячеек больших размеров, что связано с привлечением значительных вычислительных ресурсов. Для упрощения ситуации был использован “аддитивный” подход, описанный ниже.

Анализ строения каппа-фаз  $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$  (Me = Fe, Co, Ni) свидетельствует о том, что кристаллическую структуру можно представить как суперпозицию структур (A, B, C, D) с заселенностью разупорядоченных позиций 2a и 2c, равной 1 или 0 (табл. 1).

Вклад ( $\mu_{A-D}$ ) каждой из структур А–D в строение итогового соединения определяется на основании данных по заселенностям разупорядоченных позиций [3–8] (табл. 2).

Так, соединение  $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$ , в кристалле которого позиция 2c частично заселена атомом углерода (0.54), можно представить в виде суперпозиции структур А и В. Величины вкладов ( $\mu_{A,B}$ ) (табл. 1) можно рассчитать из системы уравнений балансирующих стехиометрические коэффициенты при атоме углерода:

$$4\mu_A + 3\mu_B = 3.59,$$

$$\mu_A + \mu_B = 1,$$

$$\mu_A = 0.59, \mu_B = 0.41.$$

**Таблица 2.** Структурные данные каппа-фаз  $\text{Me}_{3+x}\text{W}_{10-x}\text{C}_{3+y}$ 

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Заселенности позиций
$\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ [4]	7.7987	7.8298	412.40	2a (Fe (0.45) + W(0.55)); 2c (C(0.54)); 6h (Fe(0.04) + W(0.96))
$\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.59}$ [5]	7.8304	7.8361	416.35	2c (C(0.415))
$\text{Ni}_{3.35}\text{W}_{9.65}\text{C}_4$ [6]	7.8344	7.8048	414.87	2a (Ni(0.35) + W(0.65))
$k$ -(Ni–W–C) [3]	7.848	7.848	419.00	нет данных

Аналогично для  $\text{Ni}_{3.35}\text{W}_{9.65}\text{C}_4$  (заселенность позиции 2a распределена между атомами W(0.65) и Ni(0.35)) получаем  $\mu_A = 0.65$ ;  $\mu_C = 0.35$ .

Для соединения  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  ситуация осложняется тем, что в кристалле реализуются сразу три разупорядоченные позиции 2a (W(0.55) + Fe(0.45)), 2c (C(0.54)) и 6h (W(0.96) + Fe(0.04)). Для расчета вкладов структур A–D использовалась система линейно независимых уравнений, балансирующих стехиометрические коэффициенты при атомах Fe и C (при W получается линейно зависимое уравнение):

$$\begin{aligned} 3\mu_A + 3\mu_B + 4\mu_C + 4\mu_D &= 3.57(\text{Fe}), \\ 4\mu_A + 3\mu_B + 4\mu_C + 3\mu_D &= 3.54(\text{C}), \\ \mu_A + \mu_B + \mu_C + \mu_D &= 1, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D \geq 0.$$

В результате получается набор решений:

$$\begin{aligned} \mu_B &= 0.43 - \mu_A, \\ \mu_C &= 0.54 - \mu_A, \\ \mu_D &= 0.03 + \mu_A, \\ \mu_A &\leq 0.43. \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, соединение  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  можно представить в виде четырех структур, вклады которых находятся в интервалах (табл. 1).

Далее на основании DFT-расчетов получали величины энтальпии образования ( $\Delta H_A$ ,  $\Delta H_B$ ,  $\Delta H_C$ ,  $\Delta H_D$ ), по которым оценивалась относительная стабильность и, следовательно, вклад структур A–D в итоговое строение каппа-фазы. Так как все расчеты проводились при  $T = 0$  К, то количественный расчет вклада по распределению Больцмана некорректен, и полученные данные использовались только для качественных оценок.

Итоговые значения энтальпии образования и объема элементарной ячейки каппа-фазы рассчитывались как средневзвешенные значения, рассчитанные для структур A–D:

$$\Delta H = \mu_A \Delta H_A + \mu_B \Delta H_B + \mu_C \Delta H_C + \mu_D \Delta H_D, \quad (4)$$

$$V = \mu_A V_A + \mu_B V_B + \mu_C V_C + \mu_D V_D. \quad (5)$$

Возможность применения аддитивного подхода определяется малостью величины энергии взаимодействия структур A–D в кристалле по сравнению с рассчитываемой величиной энтальпии  $\Delta H$ . Оценка этой энергии проводилась по формуле:

$$E_{\text{взаим}} = (E(A, B) - (1/2)(E(A) + E(B)))/N, \quad (6)$$

где  $E(A, B)$  – энергия модельного кристаллического соединения, элементарная ячейка которого построена из двух формульных единиц, соответствующих разным структурам A и B, т.е. вклад каждой из структур  $\mu_{A,B} = 0.5$ ;  $E(A)$ ,  $E(B)$  – энергии элементарной ячейки “чистой” кристаллической структуры, построенной из A, B;  $N$  – число атомов в элементарной ячейке.

Расчет  $E_{\text{взаим}}$  проводился для всех возможных пар структур AB, AC, AD, BC, BD, CD в двух вариантах: для элементарной ячейки с  $k$ -сеткой  $11 \times 11 \times 11$  и для суперъячейки  $2 \times 2 \times 2$  с  $k$ -сеткой  $3 \times 3 \times 3$ . По результатам расчетов оказалось, что аддитивный подход вполне оправдан:

$$|\Delta H(A \div D)| = (-0.285 \div -0.415 \text{ эВ/атом}) \gg |E_{\text{взаим}}| (\leq 10^{-3} \text{ эВ/атом}) \text{ (табл. 3)}.$$

**Таблица 3.** Данные DFT-расчетов для структур A–D

No	Me	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$-E_{\text{кр}}, \text{эВ}$	$-\Delta H_i, \text{эВ/атом}$
A	Fe	7.823	7.800	413.42	402.83	0.42
B	Fe	7.787	7.815	410.43	383.46	0.43
C	Fe	7.713	7.793	401.55	392.41	0.41
D	Fe	7.699	7.791	399.96	373.10	0.42
A	Co	7.822	7.799	413.18	397.12	0.41
B	Co	7.770	7.821	408.90	377.91	0.42
C	Co	7.719	7.768	400.35	383.17	0.35
D	Co	7.697	7.779	399.07	363.50	0.34
A	Ni	7.823	7.800	413.39	387.86	0.38
B	Ni	7.775	7.837	410.22	368.51	0.38
C	Ni	7.752	7.749	403.25	371.19	0.32
D	Ni	7.719	7.767	400.76	351.16	0.29

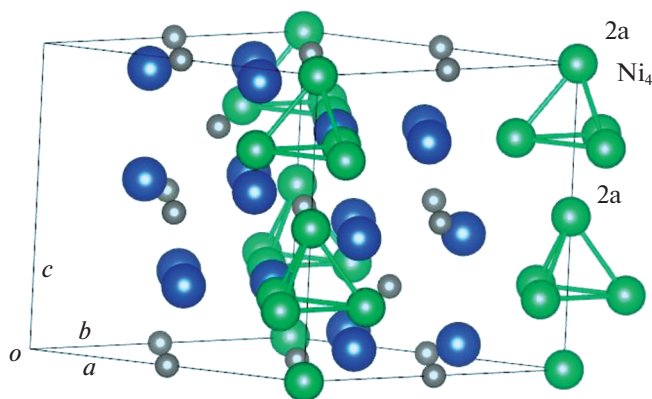


Рис. 2. “Строительные блоки” каппа-фазы. Обозначения атомов как на рис. 1.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках используемой аддитивной модели можно сделать вывод, что характер разупорядоченности в кристалле определяется вкладом структур А–D в кристаллическое строение каппа-фазы. Так, вклад структуры В приводит к частичному заселению позиции 2с, а вклад структуры С обуславливает разупорядоченность позиции 2а. Величина вклада, в свою очередь, определяется относительной стабильностью структур А–D. В связи с этим сопоставим данные DFT-расчетов энтальпии образования (табл. 3) с результатами рентгенодифракционных исследований.

Для  $k$ -(Fe–W–C) значения энтальпий для структур А–D близки, следовательно, вклад каждой из структур равновероятен. В кристалле  $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$  реализуются разупорядоченные позиции 2а и 2с. С целью упрощения позиция 6h (0.05) не рассматривалась из-за малой степени разупорядоченности по сравнению с позициями 2а (0.45) и 2с (0.54). Из набора решений (3) можно выбрать решения с равномерным распределением вкладов ( $\mu_A = 0.22\text{--}0.25$ ;  $\mu_B = 0.18\text{--}0.21$ ;  $\mu_C = 0.29\text{--}0.32$ ;  $\mu_D = 0.25\text{--}0.28$ ), которые хорошо согласуются с данными расчетов. Для  $k$ -(Co–W–C) наиболее стабильны структуры А и В, что согласуется со структурными данными (табл. 1). В кристалле реализуется частичная заселенность позиции 2с атомом углерода.

Для  $k$ -(Ni–W–C) наиболее стабильны структуры А и В. Ожидалось, что характер разупорядоченности в кристалле должен быть аналогичен характеру разупорядоченности для  $k$ -(Co–W–C), т.е. в кристалле должна реализовываться частичная заселенность позиции 2с атомом углерода. Однако сравнение со структурными данными для  $k$ -(Ni–W–C) [6] свидетельствует о том, что в кристалле  $\text{Ni}_{3.35}\text{W}_{9.65}\text{C}_4$  реализуется другой характер статистической разупорядоченности: позиция 2а частично заселена либо атомом Ni (0.35), либо W

(0.65), а позиция 2с полностью заселена атомом углерода. Следовательно, на основании структурных данных можно заключить что  $k$ -(Ni–W–C) является суперпозицией структур А и С, причем, согласно расчетам, структура С менее стабильна, чем В.

Это расхождение можно объяснить, если учесть, что при DFT-расчетах моделируется наиболее стабильная структура соединения, в то время как кристаллизация фазы  $\text{Ni}_{3.35}\text{W}_{9.65}\text{C}_4$  [1] происходила в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в течение короткого времени, и, следовательно, важную роль в формировании структуры играет кинетический фактор. Более вероятно, что расчет воспроизводит наиболее стабильную кристаллическую структуру, которая формируется в условиях длительной изотермической выдержки. Согласно литературным данным, объем элементарной ячейки  $419 \text{ \AA}^3$  [4] для каппа-фазы, полученной в этих условиях, больше, чем объем элементарной ячейки для соединения, полученного при СВС —  $414.87 \text{ \AA}^3$  [2], что свидетельствует о различии в кристаллическом строении данной каппа-фазы. Так как координаты атомов в [4] для структуры  $k$ -(Ni–W–C) отсутствуют, то возможно лишь косвенное сопоставление расчетов и эксперимента по данным объемов. Расчетная величина объема элементарной ячейки для более стабильного соединения, построенного из структур А и В, равна  $411.81 \text{ \AA}^3$ , что больше объема  $409.84 \text{ \AA}^3$  для соединения построенного из структур А и С, моделирующего фазу, полученную при СВС.

Образование менее стабильной структуры в условиях СВС можно объяснить, если учитывать, что в процессе кристаллизации могут участвовать не только атомы, но и их кластеры [12]. Анализ кристаллического строения (рис. 2) свидетельствует о том, что в построении кристалла могут участвовать кластеры  $\text{Ni}_n$  ( $n = 3, 4$ ). Известно [13], что более стабильны кластеры  $\text{Ni}_4$ . Участие этих кластеров в образовании кристалла предопределяет преимущественное образование структуры С или D в кристаллах соединений [2], где наблюдается статистическая разупорядоченность атомов W и Me в позиции 2а.

Расчет энтальпии образования по формуле (4) для каппа-фаз в ряду Fe, Co, Ni свидетельствует о том, стабильность кристаллических соединений незначительно уменьшается (Me=Fe (–0.42 эВ/атом), Me=Co (–0.41 эВ/атом), Me=Ni (–0.36–0.38) эВ/атом). При этом объем элементарной ячейки (формула (5)) воспроизводится с точностью менее 2% ( $V_{\text{Me=Fe}} = 405.7 (412.4 \text{ \AA}^3 [4])$ ,  $V_{\text{Me=Co}} = 410.7 (416.4 \text{ \AA}^3 [5])$ ,  $V_{\text{Me=Ni}} = 412 (419 \text{ \AA}^3 [2])$ , (СВС)  $409.8 (414.9 \text{ \AA}^3 [6])$ ).

Так как  $3d$  металлы (Fe, Co, Ni) известны как сильные ферромагнетики, то для кристаллических структур было проведено изучение магнитных свойств. Магнитный момент ( $M$ ) структур А–D рассчитывался, исходя из коллинеарного расположения локальных магнитных моментов в кристалле. Оказалось, что структуры А и В для всех  $3d$  металлов немагнитны ( $M < 0.05\mu_B$ ). Структуры С и D, согласно расчетам, могут быть ферромагнетиками Me=Fe ( $M_C = 2.23\mu_B$ ,  $M_D = 4.42\mu_B$ ), Me=Co ( $M_C = 2.66\mu_B$ ,  $M_D = 6.78\mu_B$ ). Увеличение намагниченности структур С и D для Me=Co по сравнению с Me=Fe связано с тем, что для Me=Fe локальные магнитные атомы Fe в позиции 2a направлены противоположно магнитным моментам атомов Fe в позиции 6h, в то время как для Me=Co все магнитные моменты атомов Co сонаправлены. Для каппа-фазы с Me=Ni все структуры оказались немагнитны. Так как структуры С и D имеют ненулевой вклад только для каппа-фазы Fe<sub>3.57</sub>W<sub>9.43</sub>C<sub>3.54</sub>, то для этого соединения можно ожидать проявления магнитных свойств.

Таким образом, используемая модель позволяет качественно описывать характер статистической разупорядоченности в кристаллах исходя из относительной стабильности структур А–D. Поэтому задача по изучению влияния электронного строения на характер статистической разупорядоченности в кристаллах каппа-фазы сводится к изучению влияния электронного строения на стабильность соответствующих структур А–D.

Анализ электронного строения проводился с помощью диаграмм СОНР, в которых анализировалось перекрытие атомных орбиталей для всех контактов в интервале от 1.5 до 3 Å. На рис. 3 представлены диаграммы для структур А (Me=Fe, Co, Ni – верхняя строка) и С (Me=Fe, Co, Ni – нижняя строка). Диаграммы для структур В и D не приводятся в силу их идентичности диаграммам для А и С соответственно. Закрашенная часть – рСОНР-диаграмма, соответствующая перекрытиям между  $d$ -орбиталями связей Me–Me и Me–W, и, как видно из рисунка, вносит основной вклад в разрыхляющие орбитали в окрестности уровня Ферми. В ряду Fe, Co, Ni для структуры А заселенность этих орбиталей растет, что приводит к смещению уровня Ферми в область разрыхляющих орбиталей. В нижнем ряду для структуры С аналогичная тенденция проявляется существенно заметней. Это связано с большим количеством атомов Me в элементарной ячейке, и как следствие, с большим количеством Me–Me-контактов (18) в структурах С, D по сравнению с А, В (6). Замещение атома Me его соседом с дополнительным валентным электроном приводит к тем большей дестабилизации структуры, чем больше валентных электронов локализуется в области связей Me–Me и Me–W.

**Таблица 4.** Значения зарядов ( $Q$ ) Me подрешетки и суммы порядков связей (SBO) атомов Me и атомов в позиции 2a (а – для структуры А, б – для структуры С)

Me	$Q$	SBO(Me)	SBO(2a)
(а)			
Fe	–2.484	4.67	6.41
Co	–2.628	4.48	6.26
Ni	–3.012	4.28	6.2
(б)			
Fe	–3.734	4.63	4.67
Co	–2.624	4.39	4.36
Ni	–2.568	4.11	4.03

Из табл. 3 следует, что стабильность структур уменьшается в ряду Fe, Co, Ni. В этом же ряду возрастает количество валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку. “Дополнительные” валентные электроны заселяют вакантные разрыхляющие орбитали, что и приводит к дестабилизации кристаллической структуры.

Анализ изменений в распределении зарядов и порядков связей представлен в табл. 4. В стабилизации кристаллической структуры важную роль играют как обменное, так и кулоновское взаимодействие. Первое проявляется в изменении порядков связей, второе – в атомных зарядах.

Для анализа порядков связей в металлической подрешетке использовались суммарный порядок связей для атома Me (SBO(Me)) и суммарный порядок связей для атома в позиции 2a (SBO(2a)). Распределение зарядов анализировалось с помощью суммарного заряда всех атомов металлической подрешетки ( $Q$ ). Из табл. 4а следует, что стабильность структуры А убывает в ряду Fe, Co, Ni одновременно с суммарными порядками связей SBO для атомов составляющих металлическую подрешетку. В этом же ряду наблюдается рост заряда подрешетки. Таким образом, уменьшение обменного взаимодействия частично компенсируется ростом кулоновского взаимодействия, что выражает в незначительном уменьшении величины энтальпии в этом ряду (от –0.42 до –0.38 эВ/атом). Для структуры С (табл. 4б) уменьшение стабильности сопровождается симбатным уменьшением как порядков связей SBO, так и заряда, т.е. здесь оба фактора (обменный и кулоновский) действуют в одном направлении, что приводит к более заметному изменению энтальпии (от –0.43 до –0.32 эВ/атом). Различная чувствительность стабильности структур А и С к замещению  $3d$ -металла приводит к изменению их относительной стабильности и, как следствие, к изменению характера статистической разупорядоченности. Следовательно,  $3d$ -металлы являются важным элементом в составе каппа-фазы, ко-

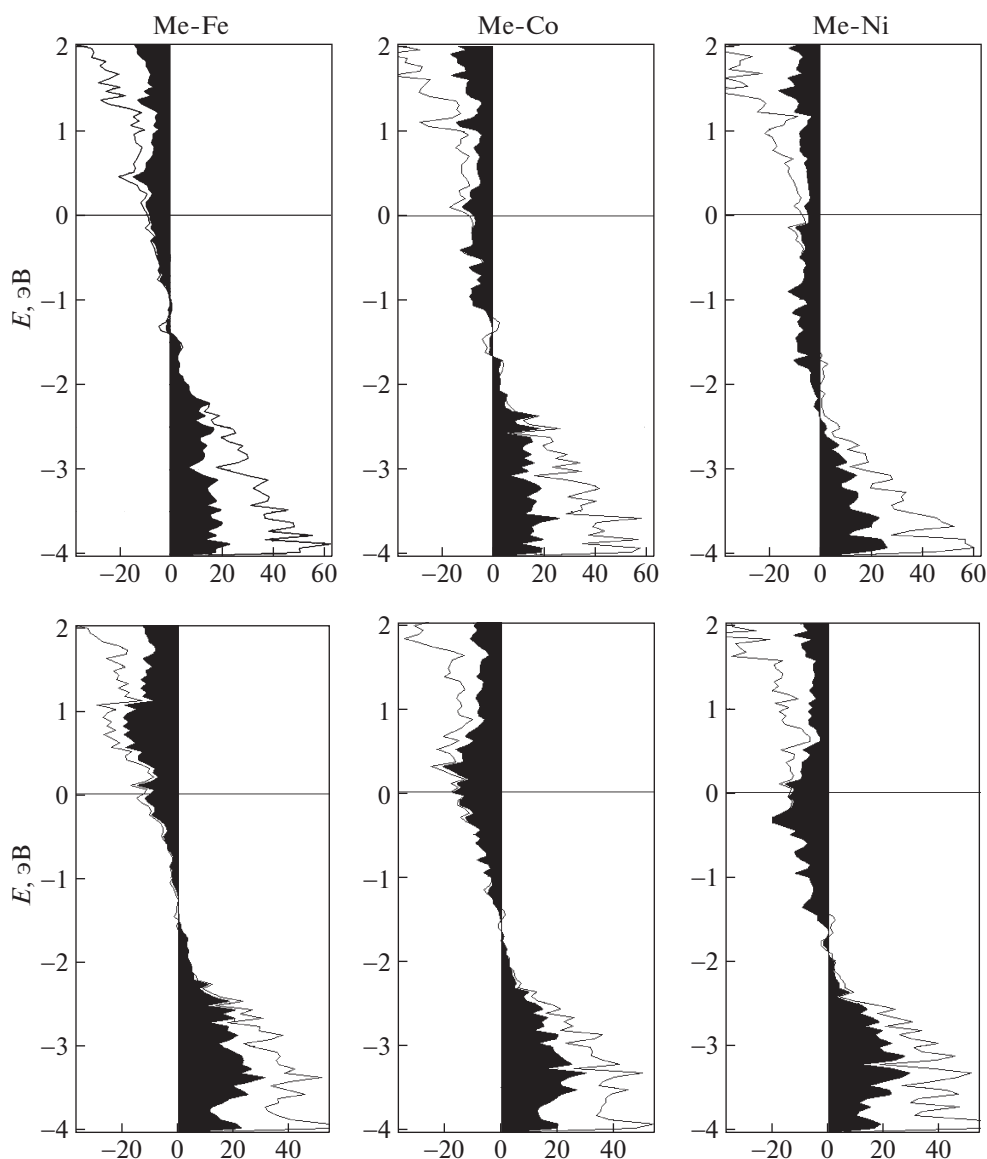


Рис. 3. СОНР-диаграммы для структур А (верхний ряд) и структур С (нижний ряд). Заштрихованная область соответствует рСОНР-диаграммам перекрывания  $d$ -орбиталей для контактов Ме–Ме и Ме–W.

торый определяет стабильность и характер статистической разупорядоченности в кристалле.

Таким образом, в рамках аддитивной модели изучена стабильность кристаллов со статистически разупорядоченными позициями. Исследовано влияние электронной природы  $3d$ -металла Ме в кристаллах  $k$ -(Ме–W–С) на характер статистической разупорядоченности. Предложена модель образования  $k$ -(Ni–W–С) в условиях СВС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН (тема 44№ 0091-2018-0001). С.А. Гуда благодарит Южный федеральный университет за финансовую поддержку (ВнГр-07/2017-08).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yukhvid V.I.* // Advanced Materials & Technologies. 2016. № 4. P. 22.
2. *Коновалихин С.В., Хоменко Н.Ю., Чувев И.И. и др.* // Неорганические материалы. 2019. В печати.
3. *Rautala P., Norton J.T.* // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 1045.
4. *Harsta A., Rundqvist S.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 70. P. 210.
5. *Kuo K.* // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 173. P. 363.
6. *Harsta A., Rundqvist S., Thomas J.O.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. P. 118.
7. *Harsta A., Johanson T., Rundqvist S., Thomas J.O.* // Acta Chem. Scand. 1977. Ser. A. V. 31. P. 260.

8. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comput. Mat. Sci.* 1996. V. 6. P. 15. [https://doi.org/10.1016%2f0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016%2f0927-0256(96)00008-0)
9. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1996. V. 54. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
10. *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1992. V. 46. P. 6671. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
11. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
12. *Sanchez-Portal D., Artacho E., Soler J.M.* // *Solid State Commun.* 1995. V. 95. P. 685. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
13. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg S.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.
14. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk* // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
15. *Dronskowski R., Blöchl P.E.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 8617.
16. *Maintz S., Deringer V.L., Tchougréeff A.L., Dronskowski R.* // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. P. 1030.
17. *Manz T.A., Gabaldon Limas N.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 47771.
18. *Manz T.A.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 45552.
19. *Joo-Hwan Han, Doh-Yeon Kim* // *Acta Materialia.* 2003. V. 51. № 18. P. 5439.
20. *Goel S., Masunov A.E.* // *J. Mol. Modeling.* 2011. V. 18. № 2. P. 783.