

Нитриды и карбиды металлов платиновой группы: синтез, свойства и моделирование

А.Л.Ивановский

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495*

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований новых соединений — нитридов и карбидов 4d- и 5d-металлов платиновой группы (рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины), — опубликованные за последние 5 лет. Отмечены экстремальные механические свойства (высокая прочность и малая сжимаемость) нитридов и карбидов платиноидов. Обсуждены перспективы дальнейших исследований этих соединений и области их применения.

Библиография — 145 ссылок.

Оглавление

I. Введение	328
II. Синтез новых нитридов и карбидов металлов платиновой группы	330
III. Моделирование структуры и свойств нитридов и карбидов платиноидов	333
IV. Заключение	341

I. Введение

Карбиды и нитриды переходных 3d–5d-металлов находят широкое применение в качестве материалов для машиностроительной, атомной, химической индустрии, для получения конструкционной керамики, при производстве абразивов, защитных покрытий, износостойких материалов и т.д. Исключительная технологическая и научная значимость этих материалов определяется уникальным сочетанием их экстремальных термомеханических свойств, радиационной и химической стойкости, а также необычными электрофизическими и магнитными характеристиками.^{1–12}

Так, карбиды тантала и гафния — наиболее тугоплавкие из известных веществ: их температуры плавления составляют ~3985 и ~3890°C соответственно.⁵ Очень важную роль играет карбид вольфрама,^{13,14} использующийся как компонент жаростойких и твердых сплавов, для получения износостойких покрытий и изготовления тугоплавких тиглей. Карбид железа Fe₃C (цементит) — важнейший компонент чугуна и углеродистых сталей.^{15,16} Внимание исследователей привлекают также нитриды 3d–5d-металлов благодаря комплексу их электронных, магнитных, оптиче-

ских свойств, а также низкотемпературной сверхпроводимости.^{1,4,9,12}

Одной из наиболее интересных особенностей ряда кубических карбидов и нитридов 3d–5d-металлов IV,V групп (Ti, V, Zr, Nb, Hf), которые относят к классу так называемых сильно нестехиометрических соединений, являются присущие им широкие области гомогенности, возникающие за счет значительной (до 50%) переменной концентрации структурных вакансий в подрешетках углерода или азота.^{1–11,17,18}

К настоящему времени кроме бинарных получены многокомпонентные карбиды и нитриды 3d–5d-металлов. Среди них — твердые растворы замещения с варьируемым содержанием разнородных атомов-компонентов в узлах базисной фазы (например, карбонитриды, оксикарбиды, оксикарбонитриды металлов), твердые растворы внедрения, в которых примесные атомы располагаются в междоузлиях матрицы (гидридокарбиды), обширные группы индивидуальных тройных и более сложных карбидов и нитридов с большим разнообразием кристаллографических типов, а также различные композитные материалы.^{7–10,19–24}

Одним из быстро развивающихся направлений по созданию новых карбидных и нитридных материалов с нетривиальным набором эксплуатационных характеристик является их получение в наноразмерном состоянии: в виде нанопорошков или их компактов, наноструктурированных пленок, сплавов, керамик, композитов и т.д.^{25–29} Основой этих материалов являются наночастицы (размером < 100 нм) карбидов (нитридов) металлов, химический состав которых (соотношение металл:углерод(азот)) можно варьировать; они могут иметь разные морфологию, атомное строение и существенно отличаться по своим физико-химическим свойствам от соответствующих кристаллических фаз. К настоящему времени получены многочисленные группы

А.Л. Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХХТ УрО РАН.

Телефон: (343) 374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Область научных интересов: квантовая химия, компьютерное материаловедение, теория химической связи, неорганические наноструктуры.

Дата поступления 10 февраля 2009 г.

исключительно интересными механическими свойствами могут стать системы, включающие атомы тяжелых металлов, окруженные относительно легкими атомами (с высоким координационным числом), которые способны формировать направленные связи в металлической подрешетке.

Действительно, в последнее время высокие модули сжатия (малая сжимаемость, $\beta = 1/B$) получены (или предсказаны) для ряда нитридов и карбидов платиноидов с различным отношением (C,N)/металл, например таких как RuC ($B = 347$ ГПа), PtC ($B = 288$ ГПа), PdC ($B = 248$ ГПа),⁶⁷ OsC ($B = 293–393$ ГПа),⁶⁸ RhN₃ ($B = 244–311$ ГПа).⁶⁹ Поэтому с практической точки зрения важной мотивацией к проведению работ по синтезу и изучению свойств нитридов и карбидов платиноидов служит поиск новых эффективных материалов для твердых износостойких покрытий и пленок. Отметим также, что в зависимости от состава и структуры карбиды и нитриды платиноидов могут обладать как металлоподобным, так и полупроводниковым типом проводимости; для некоторых из них (например, для OsN₂) предсказана низкотемпературная сверхпроводимость.⁷⁰

В данном обзоре предпринята попытка обобщить накопленные в последние годы (начиная с 2004 г.) сведения, о синтезе и свойствах новых карбидов и нитридов 4d-, 5d-металлов платиновой группы — Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt.

Прежде чем приступить к изложению результатов, кратко упомянем другие известные типы материалов для систем платиноид–азот(углерод), разработке которых в последнее время уделяется определенное внимание.

Одну из групп таких систем составляют молекулярные формы платиноид–(C,N) и наноформы — различные производные углеродных фуллеренов или нанотрубок, где платиноиды выступают либо в качестве «металла-гостя» внутри этих полых углеродных каркасов, либо адсорбированы (в виде атомов или различных комплексов) на углеродных каркасных наноструктурах. Основной целью таких исследований является поиск и разработка новых материалов для катализа. Авторы работы⁷¹ сообщили о синтезе монокристаллических нанопроводов из карбида палладия. Кроме того, достаточно большое число работ посвящено исследованиям тонких пленок платиноид/углерод с интересными электрофизическими и каталитическими характеристиками.^{72–75}

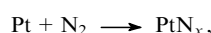
Другую группу составляют многокомпонентные карбиды (нитриды) с одновременным участием платиноидов и (или) переходных 3d–5d-металлов III–VI групп, лантанидов и актинидов. В качестве примеров приведем Pt₂Mo₃N,⁷⁶ Hf_xRu_yN_z,⁷⁷ Re_xRh_yC_z,⁷⁸ Ln₅Os₃C_{4–x} (Ln = La–Nd, Sm),⁷⁹ Th₂Ru₆C₅, Th₁₁Ru₁₂C₁₈, ThRu₃C,⁸⁰ Gd_{3,67}Ru₆C₆, Ln_{3,67}OsC₆ (Ln = La–Nd, Sm),⁸¹ Ln₁₂Os₅C₁₅ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Gd–Tm),⁸² Ln₁₀Ru₁₀C₁₉ (Ln = Y, Gd–Lu),⁸³ Gd₂OsC₂,⁸⁴ U₂MC₂ (M = Ru, Os, Rh, Ir, Pt),⁸⁵ Sc₃MC₄ (M = Ru, Rh, Os, Ir),⁸⁶ Pd₂Mo₃N.⁸⁷ Известны кристаллографические данные для этих соединений,^{76–87} но об их свойствах сведений мало. К этой же группе материалов можно отнести сложные композиты — так называемые cemented carbides, например WC–Co–Ru, WC–Co–Os и т.д., в которых в качестве твердого зерна выступают карбиды 3d–5d-металлов IV–VI групп. В исследованиях большое внимание уделяют⁸⁸ влиянию добавок платиноидов в составе металлической «связки» на свойства твердых композитов. В частности, отмечено,⁸⁸ что добавки Ru или Os приводят к повышению твердости сплавов WC–Co. Однако обсуждение указанных групп материалов выходит за рамки данного обзора.

II. Синтез новых нитридов и карбидов металлов платиновой группы

К настоящему времени наибольшее число экспериментальных работ посвящено синтезу, определению состава и особенностей структуры материалов в системе платиноид–азот (см. табл. 1). Рассмотрим их основные результаты.

1. Синтез нитридов платиноидов

О синтезе первого представителя нитридов металлов платиновой группы сообщили авторы статьи³¹, применившие для изучения возможности взаимодействия платины с азотом технику высоких давлений и температур. Реакция осуществлялась с использованием алмазной наковальни с лазерным нагревом. При достижении давления 45–59 ГПа и температуры 2000 К наблюдали (с помощью метода комбинационного рассеяния (КР) света) протекание реакции



причем спектры КР указывали на образование упорядоченной кристаллической структуры продукта.

Согласно данным рентгеновской дифракции (X-Ray Diffractometry (XRD)),³¹ полученная фаза PtN_x имела гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с параметром $a = 4.8041(2)$ Å. XRD-Спектры «фиксируют» только решетку металла, поэтому полученный спектр может соответствовать нескольким структурным типам бинарных фаз, таким как NaCl, цинковая обманка (сфалерит ZnS), а также куперит (PtS). При сопоставлении теоретических линий этих структур с экспериментальным спектром КР сделан вывод,³¹ что полученный продукт — моонитрид платины со структурой цинковой обманки.

Один из наиболее интересных результатов работы³¹, во многом предопределивший последующие интенсивные исследования нитридов и карбидов платиноидов — установление модуля всестороннего сжатия PtN: его значение найдено равным $\sim 372 \pm 5$ ГПа, что на 100 ГПа больше, чем для чистой платины. Эта величина оказалась сравнимой с модулем B известного «сверхтвердого» материала — кубического нитрида бора (369–392 ГПа (см.⁶¹)).

Дальнейшие детальные исследования³² образцов системы Pt–N и родственной ей системы Ir–N, полученных при ~ 80 ГПа, показали, что синтезированные продукты (рис. 2) имеют стехиометрию $M:N \approx 1:2$. На основе данных ряда спектроскопических методов (КР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, XRD, рис. 3) сделан вывод, что PtN₂ имеет структуру пирита (FeS₂) с параметром решетки $a = 4.8$ Å и включает атомы азота в виде связанных димеров N₂ с расстояниями N–N = 1.41 Å; IrN₂ имеет более низкосимметричную структуру.³²

Аналогичным методом (при давлении > 50 ГПа и температуре ~ 2000 К) успешно синтезированы³³ нитриды иридия и осмия. Анализ состава микропроб дал значительный разброс по стехиометрии: соотношение $M:N$ изменялось от 1:1 до 1:3. С помощью XRD-анализа, выполненного при $P = 0.1$ МПа, структура нитрида осмия была идентифицирована как орторомбическая с параметрами решетки $a = 2.714(2)$, $b = 4.910(5)$ и $c = 4.102(3)$ Å; нитрида иридия — как гексагональная с параметрами $a = 3.966(4)$ и $c = 6.958(7)$ Å. Для определения строения подрешетки азота была использована спектроскопия КР; согласно полученным данным, азот в решетке находится в виде связанных димеров N₂, т.е. нитриды имеют стехиометрический состав OsN₂ и

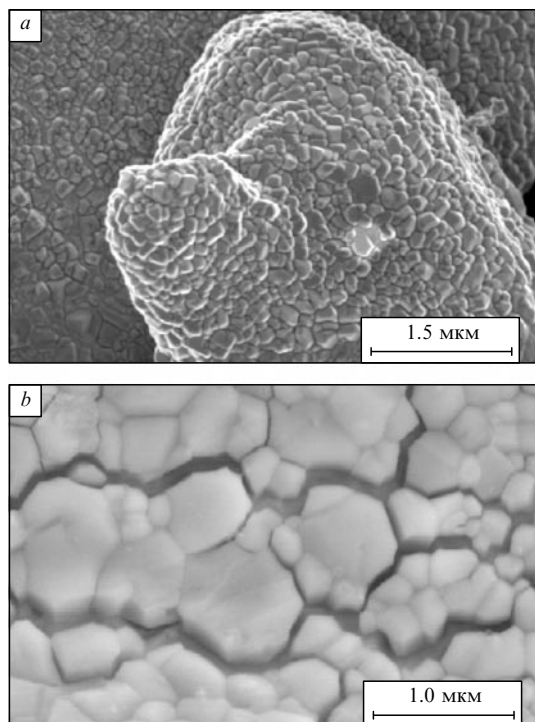


Рис. 2. Микрофотографии образцов систем Pt–N (a) и Ir–N (b).³²

IrN₂. Дополнительное доказательство указанной стехиометрии синтезированных нитридов получено³³ при сравнении объемов (в зависимости от давления) динитридов осмия и иридия с объемами моноснитридов этих элементов, а также смесей (Os,Ir) + N₂ и (Os,Ir) + 0.5 N₂ (рис. 4). Один из важнейших результатов исследования³³ — экспериментальная оценка модулей сжатия полученных нитридов, которые оказались очень высокими: 358 (OsN₂) и 428 ГПа (IrN₂).

В работе³² приведены дополнительные сведения о синтезе IrN₂ и PdN₂. Авторами высказано предположение, что IrN₂ имеет структуру типа бадделеита (ZrO₂). Результаты XRD-анализа свидетельствуют о моноклинной симметрии решетки PdN₂. С учетом данных спектроскопии КР сделан вывод, что PdN₂ имеет структуру типа пирита. Отмечено, что способом получения этих материалов (в виде пленок) может стать метод ионной имплантации, успешно использованный для синтеза пленок нитрида золота.⁸⁹

В статье⁹⁰ сообщено о синтезе пленки PtN_x/C (с соотношением Pt:N = 1:2) пиролизом платиносодержащего предшественника; приведены сведения о каталитической активности материала, но какие-либо данные о его структуре отсутствуют.

Успешно проведен синтез нитрида рутения RuN_x.³⁴ Использован метод лазерной абляции мишени (металлического Ru) в токе азота; продукт получили в виде тонких пленок, осажденных на поверхности кремниевой подложки. Анализ состава проводился методами оже- и рентгеноэлектронной спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов и XRD. Установлено, что азот активно сорбируется рутением, причем степень насыщения металла азотом зависит от давления газа N₂ (рис. 5). При давлении газа $P \approx 160$ мТор достигнута стехиометрия продукта Ru:N $\approx$ 1:1. Структура пленок с низким содержанием азота близка к аморфной, для составов RuN_x $\approx$ 1 с использо-

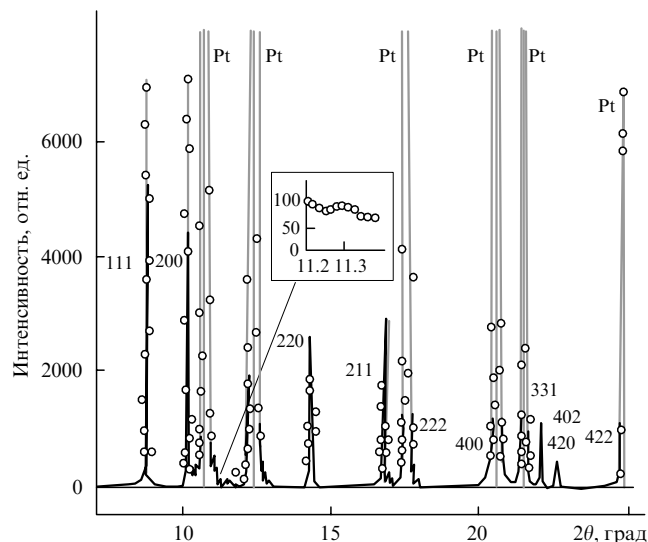


Рис. 3. XRD-Спектры PtN₂ при нулевом давлении.³² Пики отражения динитрида платины идентифицированы в предположении структуры типа пирита. Серым цветом выделены пики, относящиеся к структуре непрореагировавшей платины. Выделен слабый пик 210, запрещенный для более высокосимметричных структур типа флюорита и сфалерита.

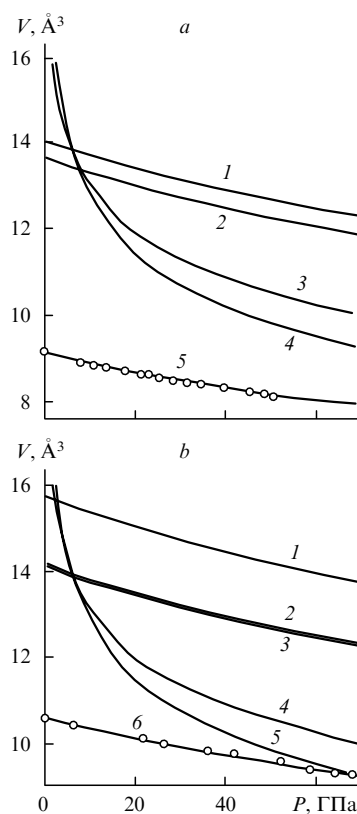


Рис. 4. Зависимости объема (в пересчете на атом) от давления для моно- и динитридов осмия (a) и иридия (b) в сравнении с соответствующими зависимостями для металлов и смесей реагентов.³³
a: 1 — Os, 2 — OsN, 3 — Os + 0.5 N₂, 4 — Os + N₂, 5 — OsN₂;
b: 1 — IrN, 2 — Ir, 3 — IrN₂(R3c), 4 — Ir + 0.5 N₂, 5 — Ir + N₂, 6 — IrN₂(P3232). Точки соответствуют экспериментальным данным.

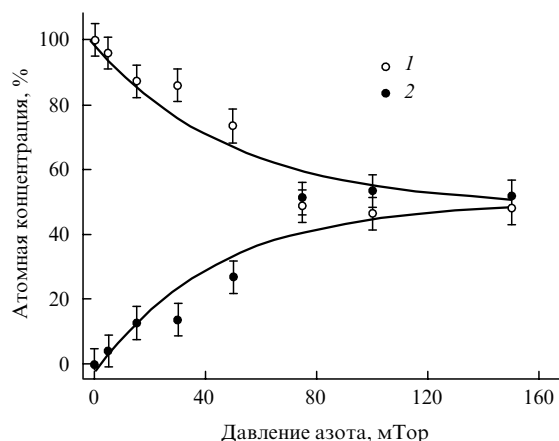


Рис. 5. Изменение атомного состава пленки RuN_x от давления азота.³⁴
1 — Ru, 2 — N_2 .

ванием метода XRD идентифицирована структура, близкая к кубической (типа NaCl), с параметром решетки $a = 4.445 \text{ \AA}$. При нагревании пленка $\text{RuN}_{x \approx 1}$ остается стабильной до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$, затем происходит ее распад с выделением азота; практически весь азот удаляется по достижении $\sim 200^\circ\text{C}$.

Метод лазерной абляции использован для синтеза пленок нитрида платины PtN_x ,⁹¹ анализ показал, что были получены достаточно бедные по азоту продукты со стехиометрией Pt : N = 6 : 1. Этот метод оказался эффективным⁷⁷ для получения пленок двойного нитрида $\text{Hf}_x\text{Ru}_y\text{N}_z$ ($0 < z < 0.25$): проводилось одновременное лазерное испарение двух мишеней (Hf, Ru) в газовой смеси Ar + N_2 . Установлено, что при максимально достигнутом содержании азота структура пленки кубическая, как и для RuN_x .

2. Синтез карбидов платиноидов

Сведений о синтезе карбидов платиноидов гораздо меньше, чем о синтезе нитридов.

Успешный синтез PtC проведен³⁶ с использованием техники высоких давлений и температур в симметричной алмазной наковальне с лазерным нагревом (рис. 6). В качестве исходного реагента использована гомогенизированная смесь порошков платины и углерода, которую поместили в отверстие диаметром 50–100 мкм в рениевой прокладке между двумя монокристаллами алмаза. Протекание реакции контролировали с помощью метода рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.

Полученные результаты иллюстрирует рис. 7. Образец подвергали действию давления (до 70 ГПа) при комнатной температуре, при этом в спектре XRD регистрировали лишь линии платины и углерода. После того как образец был нагрет до 2600 К и давление увеличено до 85 ГПа, в XRD-спектре возникли новые отчетливые пики, свидетельствующие об образовании индивидуальной фазы — карбида платины. При охлаждении и снятии давления линии PtC немного уширились и сдвигались, но сохранялись, т.е. распада полученной фазы PtC в обычных условиях не происходило. В дополнительных экспериментах подтверждено, что фаза PtC остается устойчивой по крайней мере до давлений $\sim 121 \text{ ГПа}$. Согласно полученным данным, новая фаза PtC — кубическая с параметром решетки $a = 4.814 \text{ \AA}$.

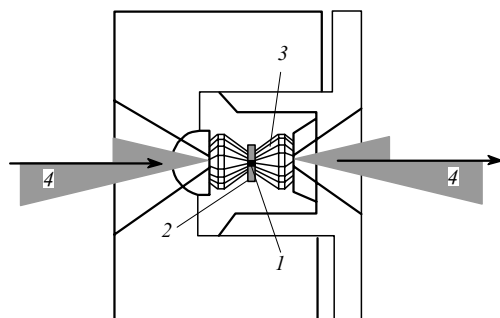


Рис. 6. Симметричная алмазная наковальня с двусторонним лазерным нагревом, использованная для синтеза карбида платины.³⁶

1 — образец (исходная смесь), 2 — прокладка из рения, 3 — монокристаллы алмаза, 4 — нагрев лазерным излучением. Стрелками указано направление падающего и дифрагированного синхротронного рентгеновского излучения.

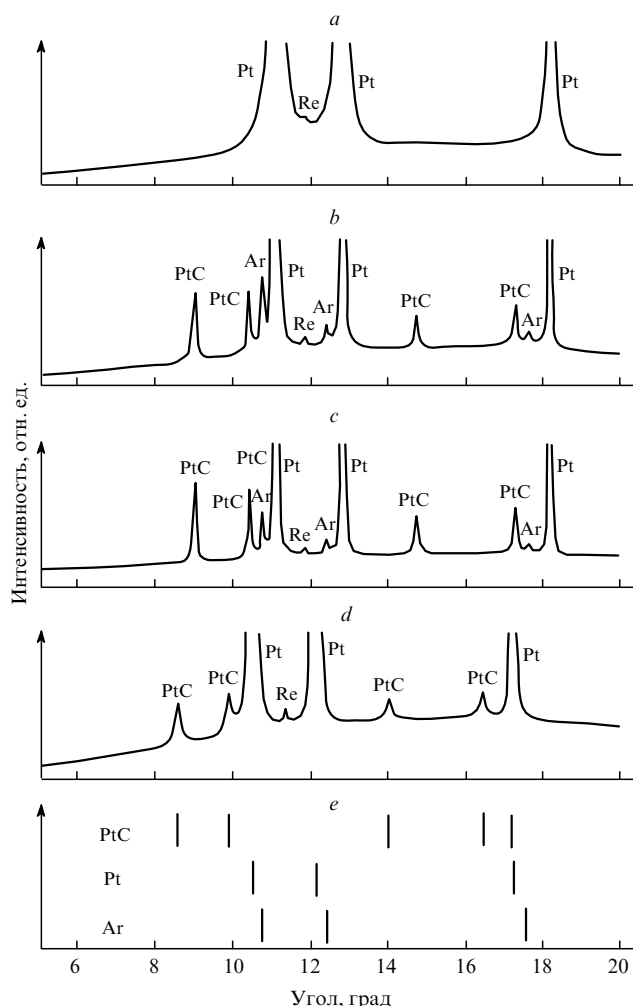


Рис. 7. XRD-Спектры образца, представляющего собой смесь порошков платины и углерода при 70 ГПа и 300 К (a), 86 ГПа и 2600 К (b); при охлаждении до 300 К (c) и при обычных условиях (d), а также теоретические положения пиков PtC, Pt и аргона (e).³⁶ Показаны дифракционные линии Pt, Re, Ar (эксперименты проводили в инертной атмосфере).

(при 0 ГПа). Из экспериментальной зависимости объема ячейки от давления оценен модуль всестороннего сжатия карбида платины, составивший 301 ± 15 ГПа.

Эффективным способом получения карбидов платиноидов (в том числе более сложных, например, двойных карбидов) может стать метод, разработанный^{92–94} для синтеза металлических сплавов, который основан на термоллизе сложных предшественников, например двойных комплексных солей, содержащих атомы платиноидов. Используя такой метод, можно как строго задавать, так и варьировать составы конечных сплавов.

Показана⁷⁸ возможность получения этим способом двойного карбида $\text{Re}_{0.67}\text{Rh}_{0.33}\text{C}_x$ при синтезе сплава $\text{Re}—\text{Rh}$ из $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{ReO}_4$, восстановленного в токе водорода в печи (300°C), с последующей термобарической обработкой (1–4 ГПа, 2000°C) в графитовом стакане. На основании результатов рентгенографических исследований полученного продукта сделан вывод, что в результате взаимодействия сплава $\text{Re}—\text{Rh}$ с материалом нагревателя в графитовом стакане происходит формирование двойного карбида $\text{Re}_{0.67}\text{Rh}_{0.33}\text{C}_x$ (со структурой типа anti-NiAs). Вероятно, с помощью рассмотренного метода можно получать и другие двойные карбиды металлов платиновой группы.

Выше было отмечено, что к настоящему времени синтезирована новая группа материалов — нитридов и карбидов платиноидов PtN , PtC , RuN , PtN_2 , IrN_2 , OsN_2 , PdN_2 . Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства. Большинство из указанных соединений получены в экстремальных условиях (при высоких давлениях и температурах) и в достаточно ограниченном количестве. Кроме того, при снятии давления и охлаждении до комнатной температуры происходит распад некоторых из синтезированных фаз. В результате возникают значительные трудности в использовании традиционных методов физико-химического анализа для определения комплекса свойств нитридов и карбидов платиноидов, многие из которых до последнего времени остаются не исследованными. Также пока не изучены возможности фазообразования в системах $\text{Rh}—\text{N}$, $\text{Pd}—\text{N}$, $\text{Ru}—\text{C}$, $\text{Rh}—\text{C}$, $\text{Pd}—\text{C}$, $\text{Os}—\text{C}$, $\text{Ir}—\text{C}$.

В такой ситуации большое значение получили методы теоретического квантово-химического моделирования, с помощью которых удалось выяснить ряд интересных особенностей электронной структуры и химической связи значительного числа синтезированных и гипотетических нитридов и карбидов платиноидов, а также спрогнозировать структурные, механические и другие свойства этих материалов.

III. Моделирование структуры и свойств нитридов и карбидов платиноидов

1. Нитриды

Основными вопросами, на которых было сосредоточено внимание исследователей при изучении нитридов и карбидов платиноидов, были теоретические оценки стабильности прогнозируемых фаз (в том числе фазовых переходов при барической обработке), важные при обсуждении возможности их синтеза, моделирование ряда свойств (структурных, механических, электронных), а также природа химической связи.^{95–114} К настоящему времени в рамках метода компьютерного квантово-химического моделирования наиболее подробно исследованы ди- (MN_2) и мононитриды (MN) металлов платиновой группы (табл. 2 и 3).

Таблица 2. Расчетные значения параметров элементарных ячеек и модулей сжатия динитридов металлов платиновой группы.^{95–107}

Карбид	Структура	Параметры элементарной ячейки, Å			В, ГПа	Ссылки
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
RuN_2	Марказита (FeS_2)	4.058	4.847	2.665	286	95
	»	3.991	4.803	2.716	—	96
	Арсенопирита (FeAsS)	4.772	4.795	4.807	—	96
OsN_2	Марказита (FeS_2)	4.010	4.827	2.758	343	95
	»	4.077	4.844	2.621	—	96
		2.685	4.914	4.118	352	98
		4.101	4.889	2.654	413	102
		4.104	4.891	2.663	394	106
	Моноклиная (CoSb_2)	4.886	4.873	4.913	374	95
IrN_2	Пирита (FeS_2)	4.839	—	—	383	107
		4.925	—	—	316	99
	Флюорита (CaF_2)	4.794	—	—	374	107
		4.819	—	—	361	99
	Марказита (FeS_2)	4.025	4.816	2.701	—	96
	Арсенопирита (FeAsS)	4.777	4.822	4.818	—	96
PtN_2	Флюорита (CaF_2)	4.842	—	—	347	97
	Моноклиная (CoSb_2)	4.807	4.857	4.924	388	100
	Арсенопирита (FeAsS)	4.861	4.907	4.901	373	101
	Марказита (FeS_2)	4.902	4.908	2.754	368	101
	Моноклиная (CoSb_2)	4.809	4.858	4.848	402	95
	Пирита (FeS_2)	4.781	—	—	366	107
	Флюорита (CaF_2)	4.815	—	—	358	107
	Марказита (FeS_2)	3.197	4.880	3.779	—	98
	Флюорита (CaF_2)	4.992	—	—	295	99
	Пирита (FeS_2)	4.862	—	—	167	99
PtN	Пирита (FeS_2)	4.770	—	—	352	103
	Флюорита (CaF_2)	4.912	—	—	290	104
	Пирита (FeS_2)	4.848	—	—	305	105
	»	4.792	—	—	349	107
	Флюорита (CaF_2)	4.886	—	—	300	107

В большинстве из рассмотренной ниже серии работ^{95–114} выполнены оценки как энергетической (термодинамической) стабильности фаз, так и их механической устойчивости.

Энергетическую устойчивость анализировали с привлечением двух величин — энергии сцепления (когезии, E_{coh}) и энтальпии формирования (ΔH). Энергия когезии характеризует энергетический эффект «сборки» кристаллов из изолированных атомов, поэтому величину E_{coh} соотносят с энергией химической связи в кристаллах. Например, E_{coh} моно- и динитрида платины определяют так:

$$E_{\text{coh}}^{\text{PtN}} = E_{\text{tot}}(\text{PtN}) - [E_{\text{tot}}(\text{Pt}_{\text{at}}) + E_{\text{tot}}(\text{N}_{\text{at}})],$$

$$E_{\text{coh}}^{\text{PtN}_2} = E_{\text{tot}}(\text{PtN}_2) - [E_{\text{tot}}(\text{Pt}_{\text{at}}) + 2 E_{\text{tot}}(\text{N}_{\text{at}})],$$

где $E_{\text{tot}}(\text{PtN})$, $E_{\text{tot}}(\text{PtN}_2)$ — полные энергии кристаллов PtN и PtN_2 , $E_{\text{tot}}(\text{Pt}_{\text{at}})$ и $E_{\text{tot}}(\text{N}_{\text{at}})$ — полные энергии свободных (изолированных) атомов платины и азота.

Таблица 3. Расчетные значения параметров элементарных ячеек и модулей сжатия для моонитридов металлов платиновой группы.^{107–114}

Нитрид	Структура	Параметры элементарной ячейки, Å		В, ГПа	Ссылки
		<i>a</i>	<i>c</i>		
RuN	Сфалерита	4.47	—	307	108
RhN	»	4.51	—	268	108
PdN	»	4.62	—	217	108
OsN	Кубическая (NaCl)	4.287	—	381	107
	Сфалерита	4.527	—	323	107
	Кубическая (NaCl)	4.327	—	333	109
	Сфалерита	4.565	—	301	109
	Типа CsCl	2.698	—	348	109
	Вюртцита	2.745	6.653	331	109
	Типа NiAs	2.777	5.901	369	109
	Гексагональная (WC)	2.734	3.105	—	109
IrN	Кубическая (NaCl)	4.328	—	346	107
	Сфалерита	4.573	—	288	107
	Кубическая (NaCl)	4.396	—	322	109
	Сфалерита	4.636	—	284	109
	Типа CsCl	2.748	—	326	109
	Вюртцита	2.847	6.565	253	109
	Типа NiAs	3.083	5.198	314	109
	Гексагональная (WC)	2.833	3.085	—	109
	Кубическая (NaCl)	4.407	—	284	107
	Сфалерита	4.699	—	230	107
	Кубическая (NaCl)	4.484	—	256	109
	Сфалерита	4.776	—	209	109
	Типа CsCl	2.814	—	254	109
	Вюртцита	3.007	6.614	124	109
	Типа NiAs	3.082	5.552	241	109
	Гексагональная (WC)	3.027	2.957	226	109
PtN	Кубическая (NaCl)	4.407	—	284	110
	Сфалерита	4.699	—	230	110
	Куперита (PtS)	3.323	4.579	—	110
	Орторомбическая (<i>b</i> = 3.977)	3.972	6.022	270	110
	Сфалерита	4.89	—	192	111
	Кубическая (NaCl)	4.45	—	232	111
	Сфалерита	4.799	—	191	112
	Кубическая (NaCl)	4.491	—	230	112
	Типа CsCl	2.818	—	234	112
	Вюртцита	3.386	5.529	191	112
	Сфалерита	4.805	—	193	113
	Кубическая (NaCl)	4.504	—	185	113
	Сфалерита	4.804	—	371	114
	Кубическая (NaCl)	4.5184	—	431	114

Энтальпии формирования характеризуют энергетический эффект образования фаз из исходных веществ. В случае нитридов значение ΔH обычно оценивают для реакции их образования из соответствующих металлов (первый реагент) и азота в виде молекулярного кристалла¹¹⁵ α -модификации N_2 (второй реагент); для карбидов в качестве второго реагента обычно рассматривают его наиболее устойчивый аллотроп — графит. Тогда ΔH , например, для PtN_2 и PtC рассчитывают так:

$$\Delta H^{PtN_2} = E_{tot}(PtN_2) - [E_{tot}(Pt_{met}) + E_{tot}(\alpha-N_2)],$$

$$\Delta H^{PtC} = E_{tot}(PtC) - [E_{tot}(Pt_{met}) + E_{tot}(C_g)],$$

где $E_{tot}(Pt_{met})$, $E_{tot}(\alpha-N_2)$ и $E_{tot}(C_g)$ — полные энергии исходных реагентов: платины (ГЦК), кристаллов $\alpha-N_2$ и графита соответственно. В таком случае отрицательное значение ΔH трактуется как критерий стабильности фаз относительно механической смеси исходных конденсированных веществ, и наоборот, $\Delta H > 0$ указывает на метастабильность или нестабильность соответствующих фаз.

Кроме того, часто проводят оценки механической стабильности моделируемых фаз, используя известные соотношения между коэффициентами упругости (коэффициентами пропорциональности между тензорами напряжений и деформаций C_{ij} , где i и j принимают значения от 1 до 6 в упрощенной схеме Войгта) кристаллов.¹¹⁶ Так, для кубических кристаллов критерием их механической стабильности является выполнение следующих соотношений:

$$C_{11} > 0,$$

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

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0,$$

$$C_{44} > 0;$$

для гексагональных:

$$C_{11} > 0,$$

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

$$C_{44} > 0,$$

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

Соответствующие критерии для кристаллов других типов симметрии приведены, например, в работе¹⁰¹.

а. Динитриды (MN_2)

К настоящему времени достаточно подробно изучены динитриды MN_2 ($M = Ru, Rh, Os, Ir, Pt$).^{95–107, 117–119} Экспериментальные сведения о кристаллических структурах MN_2 ограничены, поэтому для исследований сравнительной стабильности различных возможных фаз MN_2 , а также анализа условий их взаимного превращения широко используют

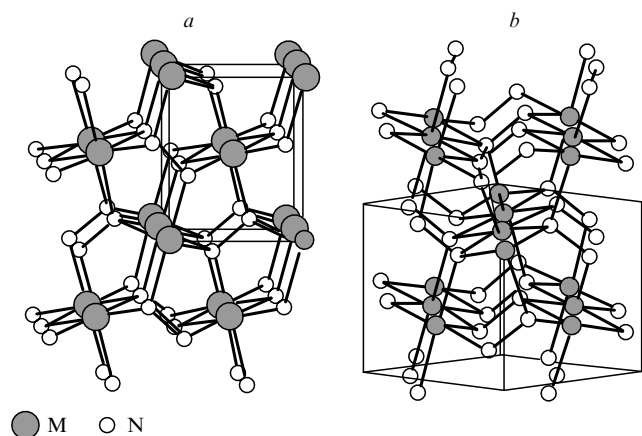


Рис. 8. Структуры динитридов платиноидов типа марказита (а) и арсенипирита (b).⁹⁶

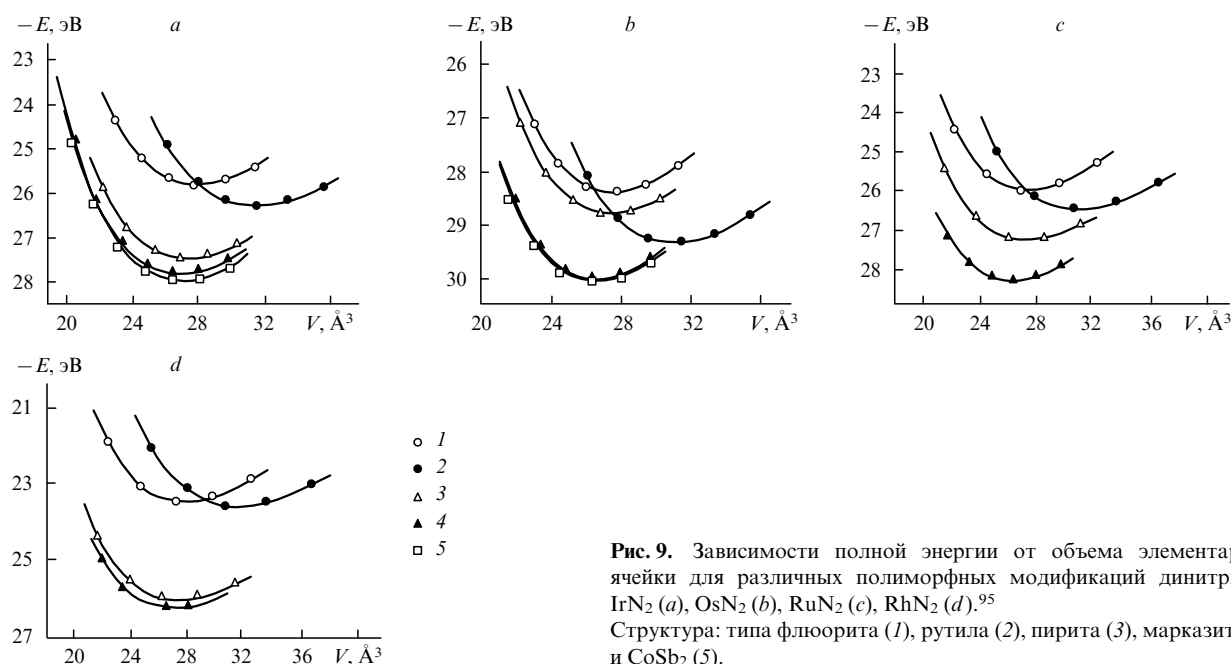


Рис. 9. Зависимости полной энергии от объема элементарной ячейки для различных полиморфных модификаций динитридов IrN₂ (a), OsN₂ (b), RuN₂ (c), RhN₂ (d).⁹⁵ Структура: типа флюорита (1), рутила (2), пирита (3), марказита (4) и CoSb₂ (5).

методы компьютерного моделирования. Наряду с моделированием кубических фаз (флюорита (CaF₂) и пирита (FeS₂)) выполнены расчеты более сложных и низкосимметричных структур: моноклинной (типа CoSb₂) и ромбических (типа арсенопирита (FeAsS) и марказита (FeS₂)), в которых атомы азота расположены на расстояниях $R(\text{N}-\text{N}) = 1.4-1.5 \text{ \AA}$,^{95-107, 117-120} т.е. присутствуют в решетке в виде димеров N₂ (рис. 8). Поэтому предлагается⁹⁵ рассматривать такие соединения как квазимолекулярные кристаллы и относить их к группе пернитридов металлов. Расчеты показали, что димеризация атомов азота в структуре фаз MN₂ — важный фактор их энергетической стабилизации (см. также

работы^{118, 119}, в которых обсужден ряд альтернативных структур).

Анализ зависимостей полной энергии от объема элементарной ячейки, представленных на рис. 9, показал,⁹⁵ что наиболее энергетически стабильным для RuN₂ и RhN₂ является структурный тип марказита; для динитридов осмия и иридия фазы со структурами типа марказита и CoSb₂ имеют сравнимые энергии, т.е. могут происходить фазовые превращения марказит $\rightleftharpoons$ CoSb₂. Фазы со структурами типа флюорита и рутила, в которых прямые N—N-взаимодействия отсутствуют, наименее устойчивы (см. рис. 9).

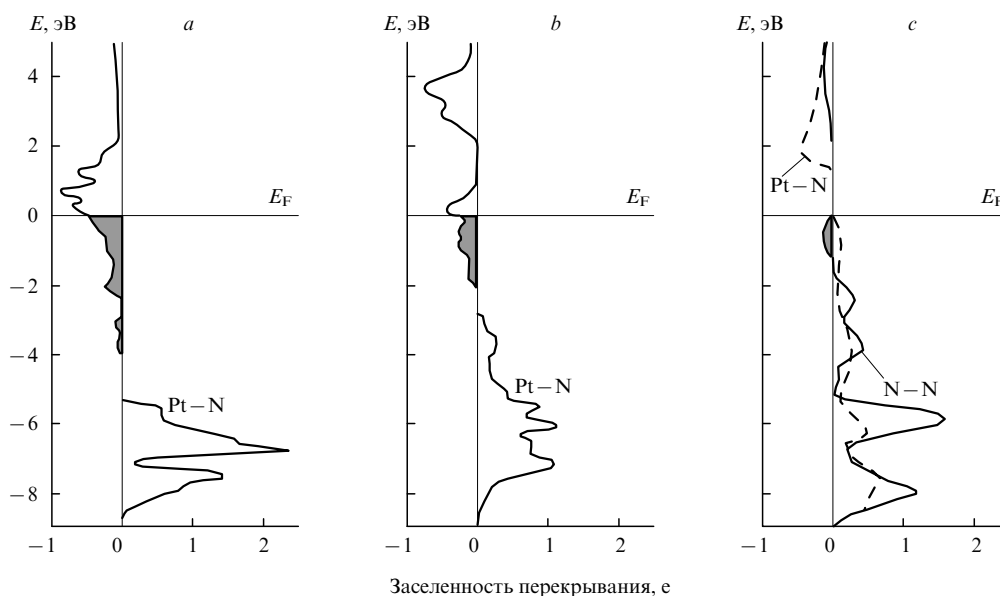


Рис. 10. Заселенности перекрытия для моно- (a, b) и динитрида платины (c).¹¹¹

Структура: типа сфалерита (a), куперита (b), пирита (c). Положительные значения ЗП соответствуют связывающим, отрицательные — антисвязывающим состояниям; темные области соответствуют заполненным антисвязывающим состояниям.

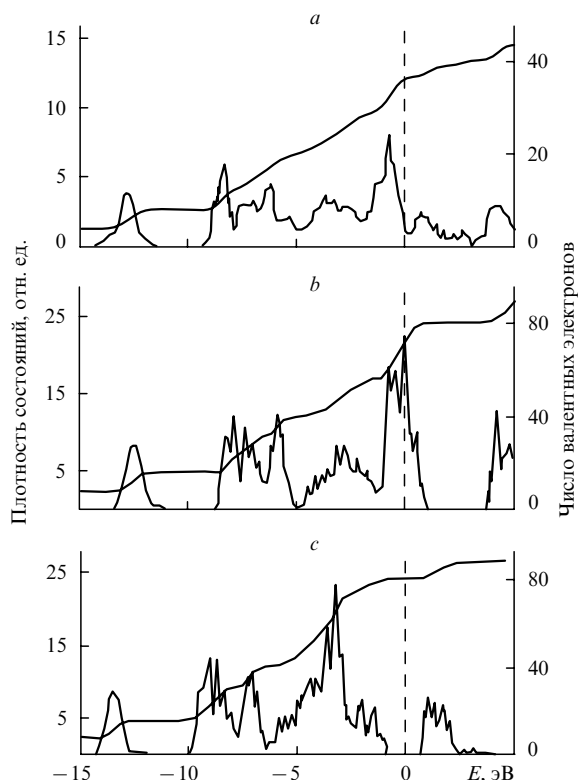


Рис. 11. Полные плотности электронных состояний для OsN_2 со структурами марказита (а), пирита (б) и для PtN_2 со структурой пирита (с).¹²⁰

Вертикальная линия — уровень Ферми.

Роль связей N—N димеров N_2 в общей системе взаимодействий динитридов можно выявить, анализируя данные о заселенности перекрывания (ЗП) орбиталей для моно- и динитрида платины (рис. 10). Видно, что в случае PtN_2 связи N—N и Pt—N вносят сравнимые вклады в общую систему межатомных взаимодействий в кристалле PtN_2 , тогда как в случае PtN связи N—N практически отсутствуют. Наличием сильных связей N—N объясняют^{105, 117} и малую сжимаемость (высокие модули всестороннего сжатия) динитридов.

Расчеты электронных спектров показали,^{95–107, 120} что динитриды платиновых металлов могут обладать как металлоподобными, так и полупроводниковыми свойствами. В качестве примера на рис. 11 приведены электронные спектры OsN_2 со структурами марказита, пирита и PtN_2 со структурой пирита. При этом отличительной особенностью металлоподобных фаз MN_2 от большинства других известных нитридов 3d–5d-металлов¹⁰ являются сравнимые вклады $\text{N}2p$ - и Md -состояний в общую плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$), тогда как для последних состав $N(E_F)$ определяется в основном состояниями подрешетки 3d–5d-металлов.

Как отмечалось, большое внимание привлекли механические свойства динитридов платиноидов. Используемые методы позволили^{95–107, 120} оценить механическую стабильность и модули упругости различных фаз MN_2 (см. табл. 2), а также численные значения таких важных характеристик кристаллов, как скорость звука, температура Дебая, молярная теплоемкость и коэффициент теплопроводности. В рамках аппроксимации Войгта–Реусса–Хилла, широко используемой^{121–125} для описания поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристал-

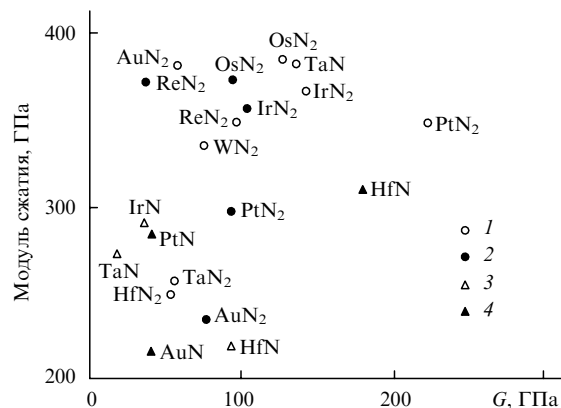


Рис. 12. Модули сжатия и сдвига для некоторых нитридов 5d-металлов со структурами пирита (1), флюорита (2), сфалерита (3), типа NaCl (4).¹⁰⁷

литов со случайной взаимной ориентацией, были рассчитаны модули сжатия, сдвига (G), Юнга, коэффициенты сжимаемости и отношения Пуассона для ряда поликристаллических керамик MN_2 .

Из данных, представленных на рис. 12, видно, что для динитридов значения модулей сжатия выше, чем модулей сдвига, т.е. параметром, лимитирующим механическую устойчивость этих фаз, будет модуль сдвига. Еще одним важным параметром механического поведения материалов является их хрупкость. Для получения критерия хрупко-пластичного перехода часто используют модель, предложенную в работе¹²⁶, в рамках которой сопротивление пластической деформации предполагается пропорциональным произведению модуля сдвига на вектор Бюргерса b . Напряжение разрыва считается пропорциональным произведению модуля упругости на постоянную решетки, а критерием пластичности в модели служит величина B/G . Данное отношение показывает, насколько легче происходит хрупкое разрушение по сравнению с вязким, сопровождающимся пластической деформацией; т.е. высокое значение отношения B/G соответствует вязкому разрушению, а низкое — хрупкому. Тогда в рамках рассматриваемой модели¹²⁶ для динитридов оказывается возможным провести анализ характера их разрушения в зависимости от природы платиноида и структуры фазы.¹⁰⁷

В большинстве работ, посвященных обсуждению механических свойств динитридов платиноидов, имеются указания на их высокую твердость. Однако при этом, учитывая известные корреляции между твердостью и модулями B и G ,⁶⁶ при обсуждении твердости фаз MN_2 в большинстве случаев ориентируются на значения их модулей упругости.

В работе¹²⁷ предложен численный метод расчета твердости (H) для ковалентных кристаллов, включающий учет таких величин, как значения электронной плотности, длин связей и степени ковалентности, которые могут быть получены в квантово-химических расчетах. Оценочные результаты для серии ковалентных соединений¹²⁷ хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований микротвердости этих кристаллов (по шкале Виккерса (H_V) или шкале Кнопа (H_K)). Метод модифицирован¹²⁸ с учетом еще одного параметра — так называемой степени металличности связей

$$f_m = \frac{0.26N(E_F)}{n_e},$$

где n_e — общее число электронов в ячейке — и применен для оценки твердости фаз PtN_2 (со структурой пирита) и OsN_2 (со структурой марказита). Найдено, что значение H составляет ~ 27 ГПа для OsN_2 и 60 ГПа для PtN_2 . Для сравнения: H алмаза и к-BN равны 96 и 66–63 ГПа соответственно.¹²⁷

Выполнены расчеты колебательных частот PtN_2 со структурой пирита,¹²⁹ а также проанализирована возможность возникновения сверхпроводимости в OsN_2 со структурой типа марказита.⁷⁰ В последнем случае рассчитана константа электрон-фононного взаимодействия ($\lambda \approx 0.37$), с помощью которой оценена температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 1$ К. Указано,⁷⁰ что ответственными за сверхпроводящее состояние являются колебательные моды димеров N_2 ; высказано предположение, что значение T_c может быть существенно выше при введении в состав динитрида осмия дырочных допантов (например рения, для нитрида осмия $\text{Os}_{1-x}\text{Re}_x\text{N}_2$). При этом будут достигаться повышение $N(E_F)$ и одновременное усиление N–N-связей, что благоприятно скажется на величине T_c .

6. Мононитриды

Проведены исследования по моделированию структуры и некоторых свойств мононитридов платиноидов (см. табл. 3).^{107–114} Основные рассмотренные структурные типы мононитридов, различающиеся координационными числами атомов, представлены на рис. 13. Заметим, что для большинства стабильных мононитридов (монокрибидов)

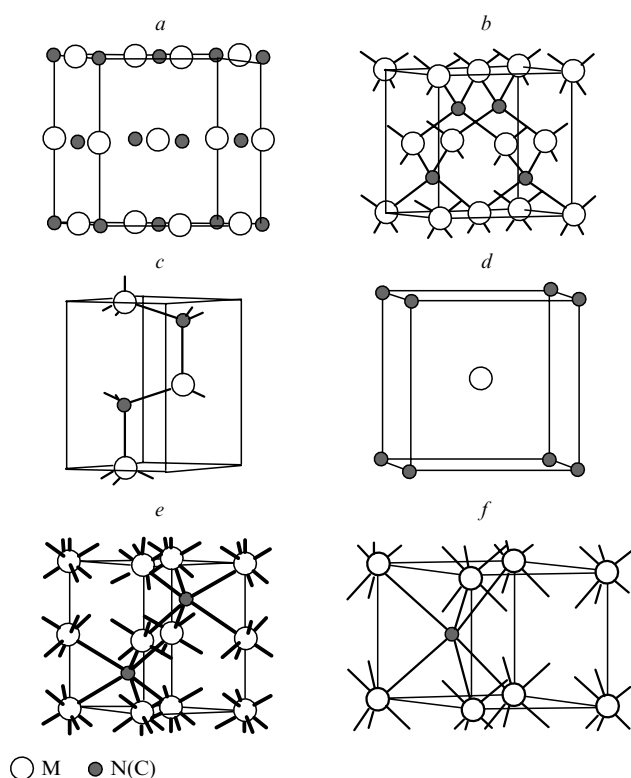


Рис. 13. Основные исследованные типы структур мононитридов (монокрибидов) платиноидов с различными координационными числами атомов: КЧ 4 (вюртцит, цинковая обманка), КЧ 6 (типы NaCl, NiAs, WC) и КЧ 8 (CsCl).¹⁰⁹ Структура: a — типа NaCl, b — цинковой обманки, c — вюртцита, d — типа CsCl, e — типа NiAs, f — типа WC.

3d–5d-металлов III–VI групп характерны структуры с КЧ 6 (типа NaCl и WC), тогда как для некоторых 3d-металлов VII и VIII групп имеются сведения о возможности существования бинарных фаз с КЧ 4.^{106, 130–133}

Систематические расчеты серии мононитридов 4d-металлов со структурой сфалерита¹⁰⁸ и 5d-металлов (для структур с КЧ 4, 6 и 8)^{107, 109} позволили выявить основные закономерности изменения их структурных, механических и энергетических свойств в зависимости от типа металла. Так, согласно данным, приведенным в работе¹⁰⁸, для сфалеритоподобных нитридов 4d-металлов зависимости параметра решетки a и модуля сжатия B имеют немонотонный характер соответственно с минимумами и максимумами для TcN и RuN и повторяют ход подобных зависимостей для чистых 4d-металлов (рис. 14).

Сходные закономерности найдены¹⁰⁹ для мононитридов 5d-металлов (рис. 15): максимальное значение модуля B предсказано для ReN со структурой типа NiAs, причем величина B существенно зависит от типа структуры нитрида. Выявлена интересная тенденция изменения энергии формирования нитридов в зависимости от природы 5d-металла и структуры (см. рис. 15). Видно, что для всех нитридов платиноидов $\Delta H > 0$, т.е. в обычных условиях эти фазы

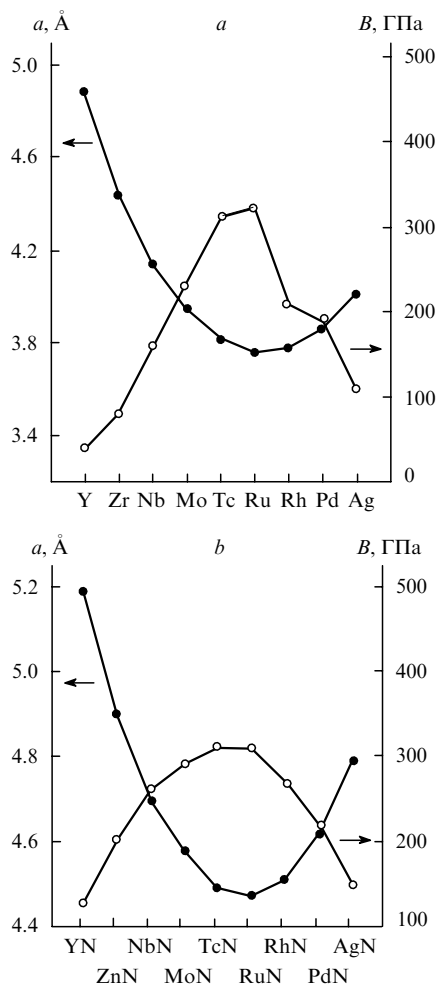


Рис. 14. Изменения модуля всестороннего сжатия (B) и параметра элементарной ячейки (a) для 4d-металлов (a) и сфалеритоподобных мононитридов на их основе (b).¹⁰⁸

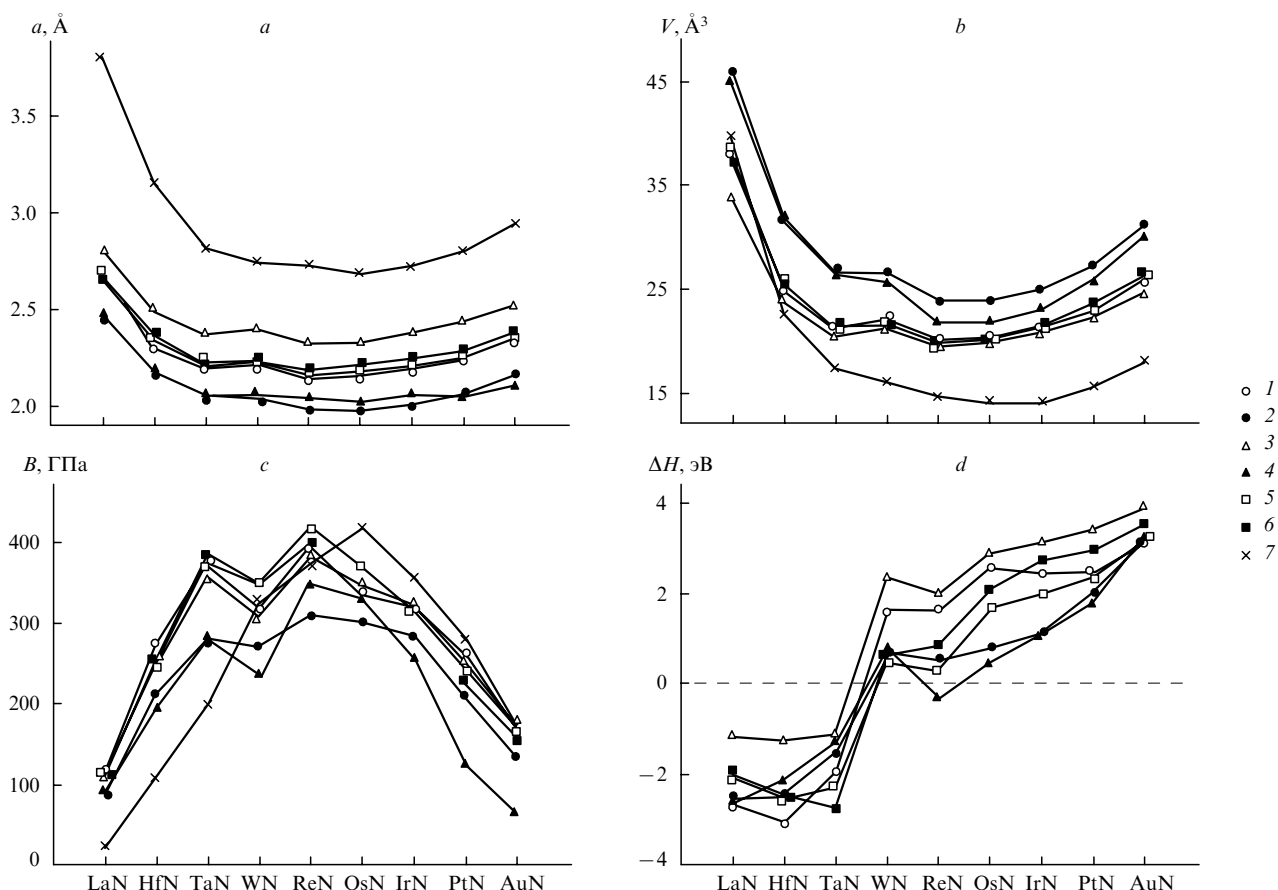


Рис. 15. Изменения параметра элементарной ячейки (*a*), объема ячейки (*b*), модуля всестороннего сжатия (*c*) и энергии формирования (*d*) для 5d-металлов и их монокристаллов с различными структурными типами.¹⁰⁹
Структура: типа NaCl (1), сфалерита (2), CsCl (3), вюрцита (4), NiAs (5), WC (6); 7 — металл.

метастабильны; причем с увеличением номера 5d-металла положительная величина ΔH быстро возрастает. Для OsN, IrN и PtN минимальные значения ΔH соответствуют структурам типа вюрцита и сфалерита (КЧ 4), выше по энергиям располагаются фазы с КЧ 6; наименее вероятна для этих нитридов структура типа CsCl с КЧ 8. Электронные спектры фаз OsN, IrN и PtN имеют металлоподобный тип;¹⁰⁹ ширина валентной полосы коррелирует с межатомным расстоянием металл–азот. Высказано предположение, что дестабилизация нитридов металлов конца 5d-ряда с увеличением числа валентных электронов в последних может быть связана с прогрессирующим заполнением антисвязывающих состояний.

В заключение этого раздела упомянем интересные результаты работы¹¹¹ по сравнительной оценке (на примере нитридов платины) энтальпий формирования моно- и динитридов со структурами сфалерита (ZnS), куперита (PtS), типа NaCl, флюорита (CaF₂) и пирита. Из зависимостей энтальпий формирования от внешнего давления, представленных на рис. 16, видно, что при давлении $P = 0$ все фазы метастабильные ($\Delta H > 0$), причем значения ΔH увеличиваются в следующем ряду:

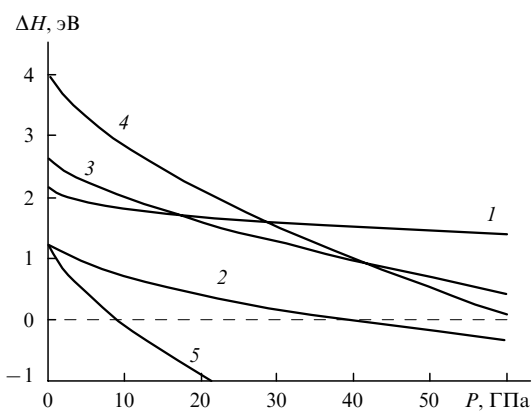
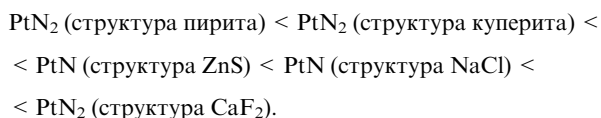


Рис. 16. Зависимости энергий формирования от внешнего давления для фаз PtN со структурами сфалерита (1), куперита (2), типа NaCl (3) и PtN₂ со структурами типа флюорита (4) и пирита (5).¹¹¹

С повышением давления энергии формирования пирито-подобной структуры PtN₂ и PtN со структурой куперита становятся отрицательными при $P > 10$ и > 40 ГПа соответственно. Таким образом, в экспериментальном диапазоне давлений наиболее устойчивая фаза — динитрид платины.

Качественно объяснить этот факт можно¹¹¹ на основе анализа особенностей химических связей в PtN_2 и PtN (см. рис. 10): повышенная стабильность динитрида обусловлена наличием дополнительных сильных связей азот–азот в димерах N_2 .

в. Тринитриды

Рассмотрены наиболее богатые азотом гипотетические тринитриды родия⁶⁹ и иридия¹⁰¹ с кубическими структурами типа скуттерудита (CoAs_3 , пространственная группа $Im\bar{3}$). Данный тип структуры характерен также для серии синтезированных родственных фаз: IrP_3 , IrAs_3 , IrSb_3 , CoP_3 и RhP_3 .^{134, 135} Проведен анализ двух типов структур MN_3 — I и II (рис. 17). В обеих формах атомы азота присутствуют в виде диатомных «молекул» N_2 ; атомы платиноида находятся в октаэдрическом окружении атомов азота (MN_6). Структуры I и II различаются типом сопряжения октаэдров MN_6 .

Для RhN_3 получено,⁶⁹ что модификации I и II механически стабильны, модуль сжатия $\text{RhN}_3\text{-I}$ (198 ГПа) меньше, чем $\text{RhN}_3\text{-II}$ (277 ГПа). Факторы анизотропии

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}}$$

составляют 0.91 и 1.26 для модификаций I и II соответственно, т.е. оба материала будут проявлять анизотропию упругости характеристик. Анализ электронных свойств показал, что проводящие свойства и $\text{RhN}_3\text{-I}$, и $\text{RhN}_3\text{-II}$ являются металлоподобными. В электронных спектрах этих соединений установлено значительное перекрытие состояний $\text{Rh}4d$ и $\text{N}2p$, что указывает на наличие ковалентной связи $\text{Rh}-\text{N}$; ионная компонента связи обусловлена частично электронной поляризацией в направлении $\text{Rh} \rightarrow \text{N}$ (перенос ~ 0.25 е на 1 атом азота). Оценены изменения ΔH динитридов в зависимости от внешнего давления. Обнаружено, что величина ΔH , положительная при нулевом внешнем давлении, меняет свой знак при $P = 2$ и 9 ГПа для модификаций I и II соответственно. Это указывает на их стабилизацию в условиях барической обработки, причем соединение $\text{RhN}_3\text{-II}$, менее устойчивое при низких давлениях, при $P > 50$ ГПа становится более термодинамически выгодным, чем $\text{RhN}_3\text{-I}$.

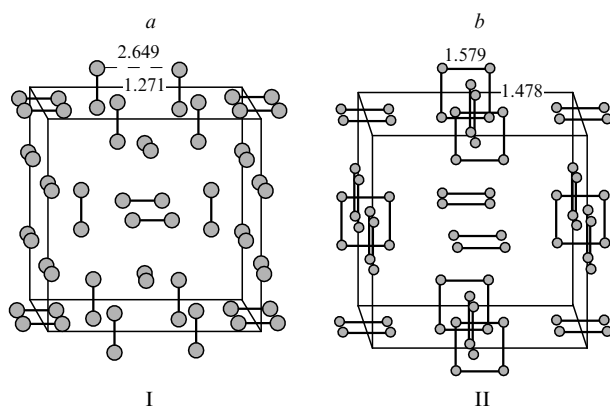


Рис. 17. Ориентация димеров N_2 в модельных структурах типа скуттерудита модификации I (a) и II (b) (см. текст) в тринитридах RhN_3 (см.⁶⁹) и IrN_3 .¹⁰¹ Числа — расстояния (в Å) между атомами азота.

Во многом сходные закономерности предсказаны для аналогичных модификаций гипотетического тринитрида иридия,¹⁰¹ изоэлектронного RhN_3 . Установлено, что полная энергия $\text{IrN}_3\text{-I}$ на 1.4 эВ ниже, чем энергия $\text{IrN}_3\text{-II}$. Обе модификации механически устойчивы, с модулями сжатия $\text{IrN}_3\text{-I}$ (263 ГПа) < $\text{IrN}_3\text{-II}$ (358 ГПа), причем последняя фаза оказывается полупроводником с шириной запрещенной щели ~ 0.65 эВ.

В работе¹⁰¹ показано, что для IrN_3 характерно смешанное ковалентно-ионное межатоомное взаимодействие, в котором ковалентная составляющая обусловлена направленными связями $\text{Ir}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}$, а ионная — переносом заряда (~ 0.27 е) от атомов иридия к атомам азота. Связи $\text{Ir}-\text{Ir}$ практически отсутствуют. Этим IrN_3 отличается от динитрида IrN_2 : для последнего установлено наличие связей $\text{Ir}-\text{Ir}$. Результаты расчета зависимости ΔH от внешнего давления свидетельствуют о том, что модификации I и II тринитрида иридия, как и модификации RhN_3 , могут стать термодинамически стабильными при $P = 2$ и 11 ГПа соответственно, причем при $P > 64$ ГПа модификация $\text{IrN}_3\text{-II}$ будет более термодинамически устойчивой, чем $\text{IrN}_3\text{-I}$.

г. Субнитриды

Экспериментальных свидетельств о синтезе субнитридов платиноидов (M_2N) со стехиометрией $\text{M}:\text{N} = 2:1$ пока нет. Проведено моделирование¹³⁶ условий стабильности гипотетических субнитридов Rh_2N и Ir_2N и их некоторых свойств; при этом указано на наличие экспериментальных данных о синтезе субнитрида Co_2N — изоэлектронного аналога родия и иридия.^{137, 138} В качестве альтернативных для Rh_2N и Ir_2N рассмотрены структуры антимарказита (пространственная группа $Pnnm$) и антипирита (пространственная группа $Pa\bar{3}$). Оценочные расчеты показали, что энтальпии формирования фаз Rh_2N и Ir_2N положительны, т.е. эти фазы (в отличие от Co_2N , для которой $\Delta H < 0$) следует отнести к метастабильным. Для синтеза таких фаз может быть использован термобарический метод. Вместе с тем для Rh_2N и Ir_2N максимальные положительные значения ΔH получены для фаз со структурой антипирита, что указывает на большую вероятность синтеза этих субнитридов как фаз со структурой антимарказита.

Согласно расчетам электронных структур, Rh_2N и Ir_2N — немагнитные вещества, которые будут проявлять металлоподобные свойства. Расчетные модули сжатия гипотетических субнитридов достаточно высоки и составляют, ГПа: 254 (Rh_2N , пространственная группа $Pnnm$) < 278 (Rh_2N , пространственная группа $Pa\bar{3}$) < 331 (Ir_2N , пространственная группа $Pnnm$) < 351 (Ir_2N , пространственная группа $Pa\bar{3}$). Кроме того, эти материалы будут характеризоваться анизотропией упругих свойств (коэффициенты упругой анизотропии $A \neq 1$) и хрупкостью ($B/G = 2.98 - 6.62$, что много больше критического значения $B/G = 1.75$ для пластичных систем).

д. Нестехиометрия

Выше было отмечено, что одним из наиболее интересных свойств известных нитридов 3d–5d-металлов III–V групп являются широкие области гомогенности. К настоящему времени это свойство нитридов платиноидов остается практически не исследованным. Предварительные результаты получены лишь для RuN_x (см.³⁴) и PtN_x .¹⁰⁷

Авторы статьи³⁴ провели расчеты электронных структур и энтальпий формирования фаз нитрида рутения RuN_x , $x < 1$ с

формальными составами Ru_4N , Ru_3N и Ru_2N , приписав им известные структурные типы Fe_4N , ReO_3 и CaF_2 соответственно. Установлено, что все составы $RuN_{x < 1}$ являются металлоподобными, а значения ΔH для них положительны (за исключением «бедного» азотом Ru_4N). В работе¹⁰⁷ рассмотрено присутствие вакансий азота в решетке PtN_x со структурой типа сфалерита. Отмечено, что для нестехиометрических составов критерий механической стабильности $(C_{11} - C_{12}) > 0$ не выполняется. Вместе с тем влияние вакансий как на условия энергетической устойчивости нитрида платины, так и на изменение его структурных и электронных характеристик остается не исследованным.

2. Карбиды

В отличие от рассмотренных выше нитридов, для которых выполнено моделирование большого числа фаз в широком

Таблица 4. Расчетные значения параметров элементарных ячеек и модулей сжатия монокарбидов металлов платиновой группы.

Карбид	Структура	Параметры элементарной ячейки, Å		B , ГПа	Ссылки
		a (b)	c		
RuC	Кубическая (NaCl)	4.236–4.327	—	313.7–379.2	67
PdC	То же	4.340–4.433	—	280.2–219.2	67
OsC	Типа WC	—	—	438	44
	Типа FeSi	—	—	299	44
	Типа OsSi	—	—	445	44
	Типа WC	2.897–2.925	2.693–2.710	—	139
	»	2.955	2.738	393	68
	Сфалерита	4.630	—	292	68
	Кубическая (NaCl)	4.346	—	—	140
	Сфалерита	4.598	—	—	140
	Типа CsCl	2.686	—	—	140
	Типа FeSi	5.702 (3.574)	4.124	290	140
IrC	Типа WC	2.939	2.728	—	140
	Вюртцита	3.245	5.383	—	140
	Типа NiAs	2.907	5.505	365	140
	Типа CoSn	5.429	2.771	297	140
	Типа MnP	5.551 (2.852)	5.323	—	140
	Типа WC	2.907	2.771	390	141
	»	—	—	373	44
	Типа FeSi	—	—	312	44
	Типа OsSi	—	—	388	44
	Типа WC	3.012–3.024	2.640–2.653	—	139
PtC	Типа NaCl	4.425–4.489	—	313.9–261.3	67
	Типа WC	—	—	299	44
	Типа FeSi	—	—	255	44
	Типа ZnS	4.687	—	270	142
	Типа NaCl	4.427	—	339	143
	»	4.477	—	—	143
	Типа WC	3.817	6.198	216.9	144
	Типа NiAs	3.004	5.636	311.6	144
	Типа ZnS	4.698	—	252.5	144
	Типа PbO	2.999	5.702	249.4	144
	Типа NaCl	4.456	—	300.7	144
	Сфалерита	4.731	—	235–266	145
	Кубическая (NaCl)	4.490	—	267–282	145

диапазоне составов $MN_{0.5-3}$, для систем платиноид–углерод в рамках теоретических подходов основное внимание пока уделяется стехиометрическим монокарбидам MC. Параметры решеток фаз MC с различными структурными типами, а также значения объемных модулей сжатия приведены в табл. 4.

Карбиды легких платиноидов (рутения и палладия) рассмотрены лишь в работе⁶⁷; для обеих фаз установлена кубическая структура (типа NaCl). Отмечается, что важной особенностью их электронного спектра является значительное перекрытие состояний $C2p-M4d$, что укзывает на образование сильных ковалентных связей C–M. Для RuC уровень Ферми расположен в области локального минимума плотности состояний (рис. 18); для RhC, PdC вследствие увеличения электронной концентрации происходит сдвиг E_F вверх по шкале энергий и заполнение антисвязывающих $4d$ -состояний. Качественно этим можно объяснить уменьшение модуля сжатия в ряду карбидов с увеличением порядкового номера металла в Периодической системе.

Более подробно изучены структурные, электронные и механические свойства карбидов тяжелых $5d$ -металлов — осмия, иридия, платины (см. табл. 4). Проведено¹³⁹ моделирование сжимаемости OsC, IrC в сравнении со сжимаемостью ряда других карбидов и алмаза. Как видно из рис. 19, сжимаемость IrC и OsC меньше, чем алмаза, но для OsC эта величина больше, чем для WC. В свою очередь микротвердость (по Виккерсу) карбида иридия (22.7 ГПа) меньше, чем карбида вольфрама (31.8 ГПа). Авторами статьи¹⁴⁰ проанализирован большой ряд альтернативных структур для OsC. На основании сравнения теоретических и экспериментальных⁵⁵ кристаллографических данных сделан вывод,¹⁴⁰ что наиболее вероятный структурный тип для

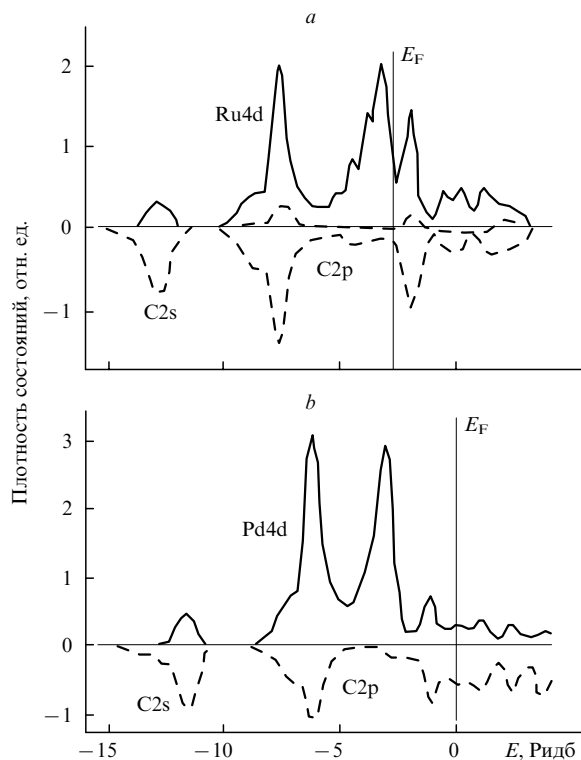


Рис. 18. Плотности состояний кубических (типа NaCl) RuC (a) и PdC (b).⁶⁷

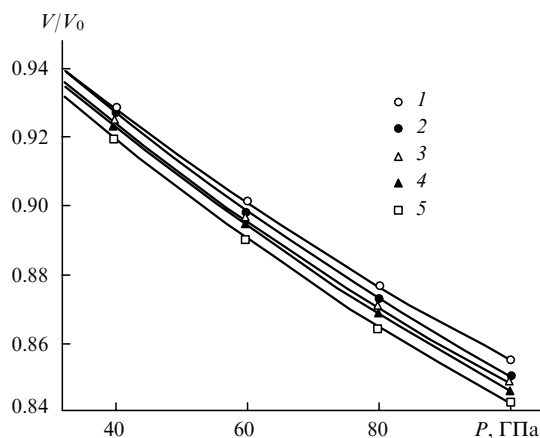


Рис. 19. Сжимаемость некоторых карбидов в сравнении с алмазом.¹³⁹

1 — ReC, 2 — алмаз, 3 — OsC, 4 — WC, 5 — IrC.

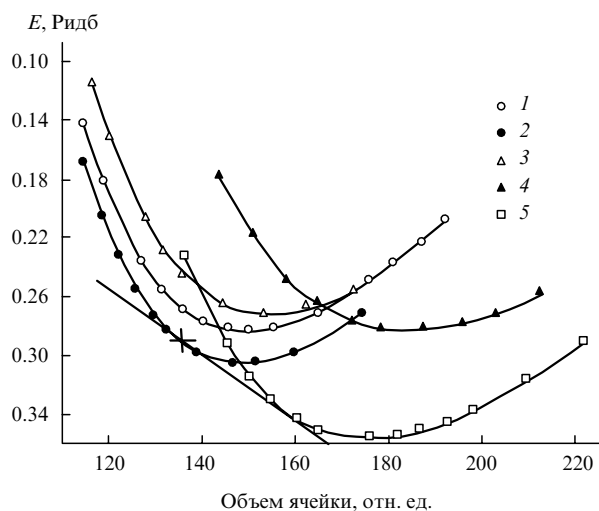


Рис. 20. Зависимости изменения энергии от объема ячейки для монокристаллов платины со структурами типа NaCl (1), NiAs (2), PbO (3), вюртцита (4), сфалерита (5).¹⁴⁴

карбида осмия — NiAs. По результатам квантово-химических расчетов¹⁴⁴ энергий PtC (рис. 20) с различными структурами (типа NaCl, NiAs, PbO, вюртцита, сфалерита), наиболее стабильной при обычных условиях является сфалеритоподобная фаза, в области высоких давлений — фаза со структурой NiAs.

Согласно прогнозам авторов работ^{44, 67, 68, 140–145}, все карбиды платиноидов будут проявлять металлоподобные свойства, а межатомные взаимодействия в них будут иметь смешанный ковалентно-ионно-металлический характер. Образование ионной компоненты связи (за счет частичного переноса заряда от атомов платиноидов к углероду) четко прослеживается на дифференциальных картах зарядовой плотности $\Delta\rho$ (разность между зарядовыми плотностями кристалла и изолированных атомов) в характеристических сечениях кристалла карбида осмия (рис. 21).¹⁴¹ Положительные значения $\Delta\rho$ соответствуют недостатку электронной

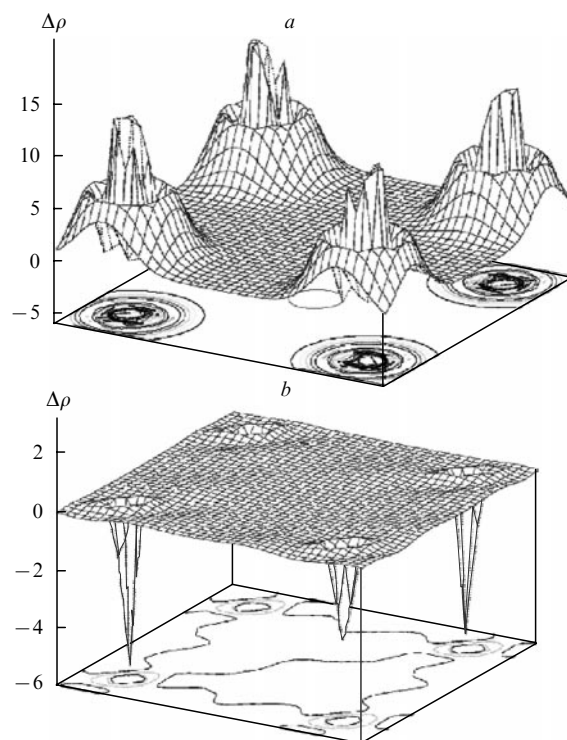


Рис. 21. Карты распределения дифференциальной электронной плотности ($\Delta\rho$) для OsC в плоскостях атомов осмия (a) и углерода (b), иллюстрирующие частичный перенос зарядовой плотности в направлении Os $\rightarrow$ C.¹⁴¹

плотности на атомах осмия, отрицательные — избытку на атомах углерода относительно свободных атомов.

IV. Заключение

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить результаты первого этапа исследований новых соединений — нитридов и карбидов металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt), начавшегося со времени их открытия в 2004 г.³¹ К основным достижениям этого этапа можно отнести следующие.

Синтезирована серия кристаллических нитридов и карбидов платиноидов — PtN, PtC, RuN, PtN₂, IrN₂, OsN₂, PdN₂. При использовании современных методов синтеза (высоких давлений и температур, пленочных технологий и ряда других) оказалось возможным получать бинарные фазы в системах платиноид–азот(углерод), существование которых длительное время отрицалось. Отличительной особенностью ряда новых фаз (например, PtN₂, IrN₂, OsN₂ и PdN₂) является рекордно высокое содержание неметалла, превосходящее таковое в подавляющем большинстве известных ранее нитридов и карбидов переходных 3d–5d-металлов.

Выполнены экспериментальные исследования условий существования новых карбидов и нитридов платиноидов, их состава, кристаллической структуры, ряда свойств, среди которых особое внимание привлекли экстремальные механические свойства (повышенные модули упругости и малая сжимаемость).

Значительный объем сведений о структурных, механических, электронных и ряде других свойств получен с помощью расчетных методов квантовой химии. Применение таких

методов позволило также определить особенности электронного строения, химической связи, оценить устойчивость широкой серии синтезированных и гипотетических нитридов и карбидов платиноидов с различными типами структур и разным составом.

Однако многие проблемы еще не решены. Так, в настоящее время отсутствуют какие-либо экспериментальные сведения о фазовых соотношениях и возможности фазообразования в системах (Rh,Pd)–N и (Ru,Rh,Pd,Ir)–C.

Для новой группы фаз остаются открытыми многие вопросы, хорошо изученные для «классических» нитридов и карбидов переходных 3d–5d-металлов. К ним относятся, прежде всего, разработка условий стабилизации метастабильных при обычных условиях фаз — нитридов и карбидов платиноидов. Практически не изучены проблема нестехиометрии и роль структурных вакансий в регулировании стабильности и свойств новых бинарных фаз. Отсутствуют какие-либо сведения о взаимной растворимости нитридов и карбидов платиноидов и о возможности образования многокомпонентных твердых растворов, например карбонитридов платиноидов или двойных карбидов (нитридов) типа $M_xM'_yC(N)$, а также различных композитных материалов с их участием.

Постановка таких работ, на наш взгляд, приблизит исследователей к пониманию природы фазообразования в системах платиноид–азот(углерод) и к созданию адекватных моделей их описания, а также будет иметь существенное значение для развития материаловедения.

Литература

1. Х.Дж.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, Москва, 1971
2. E.K.Storrs. *The Refractory Carbides*. Academic, New York, 1967
3. Р.Б.Котельников, С.Н.Башлыков, З.Г.Галиакбаров, А.И.Каштанов. *Особо тугоплавкие элементы и соединения*. Металлургия, Москва, 1969
4. Л.Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. Мир, Москва 1974
5. Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхья, В.С.Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Металлургия, Москва, 1976
6. Г.В.Самсонов, И.М.Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1976
7. Г.П.Швейкин, С.И.Алямовский, Ю.Г.Зайнулин, А.И.Гусев, В.А.Губанов, Э.З.Курмаев. *Соединения переменного состава и их твердые растворы*. Изд-во УНЦ АН СССР, Свердловск, 1984
8. H.Holleck. *Binare und Ternare Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. Gebruder Borntraeger, Berlin; Stuttgart, 1984
9. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник*. (Под ред. Е.Я.Косолаповой). Наукова Думка, Киев, 1986
10. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
11. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. (NATO ASI Ser. E, Vol. 185)*. (Ed. R.Freer). Kluwer, Dordrecht, 1990
12. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. (Ed. S.T.Oyama). Blackie Academic; Professional, London, 1996
13. Г.В.Самсонов, В.К.Витрянюк, Ф.И.Чаплыгин. *Карбиды вольфрама*. Наукова Думка, Киев, 1974
14. А.С.Курлов, А.И.Гусев. *Успехи химии*, **75**, 687 (2006)
15. E.CBain, H.W.Paxton. *Alloying Elements in Steel*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1966
16. P.D.Deeley, K.J.A.Kundig, H.R.Spendelow. *Ferroalloys and Alloying Additives Handbook*. Shieldalloy Corp., West Boulevard; Newfield, NJ, 1981
17. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*. Наука, Москва, 1988
18. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
19. W.Lengauer. In *Handbook of Ceramic Hard Materials. Vol. 1*. (Ed. R.Riedel). Wiley-VCH, Weinheim, 2000. P. 202
20. А.Л.Ивановский, А.И.Гусев, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIB, IVB подгрупп*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1996
21. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **66**, 511 (1997)
22. А.И.Гусев. *Успехи химии*, **65**, 407 (1996)
23. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **67**, 403 (1998)
24. В.М.Черкашенко, С.З.Назарова, А.И.Гусев, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **42**, 1195 (2001)
25. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
26. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **74**, 1163 (2005)
27. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит-Наука, Москва, 2005
28. А.Л.Ивановский. *Теорет. эксперим. химия*, **43**, 1 (2007)
29. А.Е.Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, Москва, 1959
30. M.Hansen, K.Anderko. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company, New York; Toronto; London, 1958
31. E.Gregoryanz, C.Sanloup, M.Somayazulu, J.Badro, G.Fiquet, H.K.Mao, R.J.Hemley. *Nat. Mater.*, **3**, 294 (2004)
32. J.C.Crowhurst, A.F.Goncharov, B.Sadigh, C.L.Evans, P.G.Morrall, J.L.Ferreira, A.J.Nelson. *Science*, **311**, 1275 (2006)
33. A.F.Young, C.Sanloup, E.Gregoryanz, S.Scandolo, R.J.Hemley, H.K.Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 155501 (2006)
34. M.G.Moreno-Armenta, J.Diaz, A.Martinez-Ruiz, G.Soto. *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1989 (2007)
35. J.C.Crowhurst, A.F.Goncharov, B.Sadigh, J.M.Zaug, D.Aberg, Y.Meng, V.B.Prakapenka. *J. Mater. Res.*, **23**, 1 (2008)
36. S.Ono, T.Kikegawa, Y.Ohishi. *Solid State Commun.*, **133**, 55 (2005)
37. M.G.Moreno-Armenta, A.Martinez-Ruiz, N.Takeuchi. *Solid State Sci.*, **6**, 9 (2004)
38. S.Krishnamurthy, M.Montalti, M.G.Wardle, M.J.Shaw, P.R.Bridson, K.Svensson, M.R.C.Hunt, L.Siller. *Phys. Rev. B*, **70**, 045414 (2004)
39. M.B.Kanoun, S.Goumri-Said. *Phys. Lett. A*, **362**, 73 (2007)
40. C.Paduan. *Solid State Commun.*, **148**, 297 (2008)
41. Y.X.Wang. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **2**, 126 (2008)
42. E.Zhao, Z.Wu. *Comput. Mater. Sci.*, **44**, 531 (2008)
43. S.Chiodo, H.J.Gotsis, N.Russo, E.Sicilia. *Chem. Phys. Lett.*, **425**, 311 (2006)
44. Y.X.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 101904 (2007)
45. J.Yang, H.Sun, C.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7200 (2008)
46. Y.Singh, A.Niazi, M.D.Vannette, R.Prozorov, D.C.Johnston. *Phys. Rev. B*, **76**, 214510 (2007)
47. X.Hao, Y.Xu, Z.Wu, D.Zhou, X.Liu, J.Meng. *J. Alloys Compd.*, **453**, 413 (2008)
48. X.-Q.Chen, C.L.Fu, M.Krcmar, G.S.Painter. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 196403 (2008)
49. H.Gou, L.Hou, J.Zhang, H.Li, G.Sun, F.Gao. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 221904 (2006)
50. M.Wang, Y.Li, T.Cui, Y.Ma, G.Zou. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 101905 (2008)
51. X.Hao, Z.Wu, Y.Xu, D.Zhou, X.Liu, J.Meng. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 196212 (2007)

52. H.Y.Chung, M.B.Weinberger, J.M.Yang, S.H.Tolbert, R.B.Kaner. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 261904 (2008)
53. R.W.Cumberland, M.B.Weinberger, J.J.Gilman, S.M.Clark, S.H.Tolbert, R.B.Kaner. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7264 (2005)
54. Q.Gu, G.Krauss, W.Steurer. *Adv. Mater.*, **20**, 3620 (2008)
55. C.P.Kempton, M.R.Nadler. *J. Chem. Phys.*, **33**, 1580 (1960)
56. C.P.Kempton. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1515 (1964)
57. J.Haines, J.M.Leger, G.Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31**, 1 (2001)
58. M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **32**, 7988 (1985)
59. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Science*, **245**, 841 (1989)
60. E.Knittle, R.M.Wentzcovitch, R.Jeanloz, M.L.Cohen. *Nature (London)*, **337**, 349 (1989)
61. J.C.Zheng. *Phys. Rev. B*, **72**, 052105 (2005)
62. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Неметаллические тугоплавкие соединения и неметаллическая керамика*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2000
63. D.M.Teter. *Mater. Res. Sci. Bull.*, **23**, 22 (1998)
64. X.F.Zhou, J.Sun, Y.X.Fan, J.Chen, H.T.Wang. *Phys. Rev. B*, **76**, 100101 (2007)
65. S.Veprek. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 2401 (1999)
66. R.Riedel. *Adv. Mater.*, **6**, 549 (1994)
67. C.Z.Fan, S.Y.Zeng, Z.J.Zhan, R.P.Liu, W.K.Wang, P.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 071913 (2006)
68. Y.Liang, J.Zhao, B.Zhang. *Solid State Commun.*, **146**, 450 (2008)
69. Z.Wu, J.Meng. *Comput. Mater. Sci.*, **43**, 495 (2008)
70. A.D.Hernández, J.A.Montoya, G.Profeta, S.Scandolo. *Phys. Rev. B*, **77**, 092504 (2008)
71. D.Spoddig, K.Schindler, P.Rodiger, J.Barzola-Quiquea, K.Fritsch, H.Mulders, P.Esquinazi. *Nanotechnology*, **18**, 495202 (2007)
72. T.Goto, T.Ono, T.Hirai. *Inorg. Mater.*, **33**, 1017 (1997)
73. A.Carle, G.Dumpich, E.F.Wassermann. *Phys. Rev. B*, **50**, 7838 (1994)
74. A.Carle, G.Dumpich, E.F.Wassermann. *Physica B: Condens. Matter*, **194**, 1101 (1994)
75. A.Carle, G.Dumpich, E.F.Wassermann. *Phys. Rev. B*, **50**, 4802 (1994)
76. A.El-Himri, D.Marrero-Lopez, P.Nunez. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3219 (2004)
77. M.Sawkar-Mathur, J.P.Chang. *J. Appl. Phys.*, **104**, 084101 (2008)
78. С.А.Громилов, Ю.И.Шубин, Е.В.Филатов, Т.В.Дьячкова, Т.Б.Киреев, А.П.Тютюнник, Ю.Г.Зайнулин. *Журн. структ. химии*, **49**, 52 (2008)
79. K.H.Wachtmann, T.Hüfken, W.Jeitschko. *J. Solid State Chem.*, **131**, 49 (1997)
80. K.H.Wachtmann, M.A.Moss, R.D.Hoffmann, W.Jeitschko. *J. Alloys Compd.*, **219**, 279 (1995)
81. M.W.Pohlkamp, G.Kotzyba, U.A.Böcker, M.H.Gerdes, K.H.Wachtmann, W.Jeitschko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 341 (2001)
82. T.Hüfken, K.H.Wachtmann, W.Jeitschko. *J. Alloys Compd.*, **281**, 233 (1998)
83. R.D.Hoffmann, W.Jeitschko. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 834 (1998)
84. M.H.Gerdes, W.Jeitschko, K.H.Wachtmann, M.E.Danebrock. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2427 (1997)
85. T.Ebel, K.H.Wachtmann, W.Jeitschko. *Solid State Commun.*, **97**, 815 (1996)
86. L.Zhang, C.Fehse, H.Eckert, C.Vogt, R.D.Hoffmann, R.Pöttgen. *Solid State Sci.*, **9**, 699 (2007)
87. A.El-Himri, F.Sapina, R.Ibanez, A.Beltran. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2311 (2001)
88. A.F.Lisovskii. *Powder Metal., Metal Ceram.*, **39**, 428 (2000)
89. Y.V.Butenko, L.Alves, A.C.Brieva, J.Yang, S.Krishnamurthy, L.Siller. *Chem. Phys. Lett.*, **430**, 89 (2006)
90. J.G.Oh, H.Kim. *J. Power Sources*, **181**, 74 (2008)
91. G.Soto. *Mater. Lett.*, **58**, 2178 (2004)
92. С.А.Громилов, К.В.Юсенок, Е.А.Шушарина. *Журн. структ. химии*, **48**, 957 (2007)
93. E.Y.Filatov, Y.V.Shubin, S.V.Korenev. *Z. Kristallogr.*, **26** (Suppl.), 283 (2007)
94. A.V.Zadesenets, E.Y.Filatov, K.V.Yusenko, Y.V.Shubin, S.V.Korenev, I.A.Baidina. *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 199 (2008)
95. R.Yu, Q.Zhan, L.C.De Jonghe. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1136 (2007)
96. E.R.Hernandez, E.Canadell. *J. Mater. Chem.*, **18**, 2090 (2008)
97. R.Yu, X.F.Zhang. *Phys. Rev. B*, **72**, 054103 (2005)
98. Z.W.Chen, X.J.Guo, Z.Y.Liu, M.Z.Ma, Q.Jing, G.Li, X.Y.Zhang, L.X.Li, Q.Wang, Y.J.Tian, R.P.Liu. *Phys. Rev. B*, **75**, 054103 (2007)
99. C.Z.Fan, S.Y.Zeng, L.X.Li, Z.J.Zhan, R.P.Liu, W.K.Wang, P.Zhang, Y.Yao. *Phys. Rev. B*, **74**, 125118 (2006)
100. Y.X.Wang, M.Arai, T.Sasaki, C.Z.Fan. *Phys. Rev. B*, **75**, 104110 (2007)
101. Z.J.Wu, E.J.Zhao, H.P.Xiang, X.F.Hao, X.J.Liu, J.Meng. *Phys. Rev. B*, **76**, 054115 (2007)
102. Y.X.Wang, M.Arai, T.Sasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 061922 (2007)
103. R.Yu, Q.Zhan, X.F.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 051913 (2006)
104. R.Yu, X.F.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 121913 (2005)
105. A.F.Young, J.A.Montoya, C.Sanloup, M.Lazzeri, E.Gregoryanz, S.Scandolo. *Phys. Rev. B*, **73**, 153102 (2006)
106. Z.Wu, X.Hao, X.Liu, J.Meng. *Phys. Rev. B*, **75**, 054115 (2007)
107. S.K.R.Patil, N.S.Mangale, S.V.Khare, S.Marsillac. *Thin Solid Films*, **517**, 824 (2008)
108. R.de Paiva, R.A.Nogueira, J.L.A.Alves. *Phys. Rev. B*, **75**, 085105 (2007)
109. E.Zhao, Z.Wu. *J. Solid State Chem.*, **181**, 2814 (2008)
110. S.K.R.Patil, S.V.Khare, B.R.Tuttle, J.K.Bording, S.Kodambaka. *Phys. Rev. B*, **73**, 104118 (2006)
111. J.Appen, M.W.Lumey, R.Dronskowski. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4365 (2006)
112. L.H.Yu, K.L.Yao, Z.L.Liu, Y.S.Zhang. *Physica B: Condens. Matter*, **399**, 50 (2007)
113. F.Peng, H.Fu, X.Yang. *Physica B: Condens. Matter*, **403**, 2851 (2008)
114. B.R.Sahu, L.Kleinman. *Phys. Rev. B*, **71**, 041101(R) (2005)
115. J.A.Venables, C.A.English. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 929 (1974)
116. J.F.Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1985
117. Q.I.Li, H.Zhang, X.L.Cheng. *Struct. Chem.*, **19**, 997 (2008)
118. G.Trimarchi, A.Zunger. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 295212 (2008)
119. D.Aberg, B.Sadigh, J.Crowhurst, A.F.Goncharov. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 095501 (2008)
120. J.A.Montoya, A.D.Hernandez, C.Sanloup, E.Gregoryanz, S.Scandolo. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 011909 (2007)
121. И.Р.Шенин, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **49**, 360 (2008)
122. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica C (Amsterdam)*, **469**, 15 (2009)
123. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Rev. B*, **77**, 104101 (2008)
124. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 415218 (2008)
125. И.Р.Шенин, Д.В.Суетин, А.Л.Ивановский. *Письма в журн. техн. физики*, **34**, 53 (2008)
126. S.F.Pugh. *Philos. Mag.*, **45**, 833 (1953)
127. F.Gao, J.He, E.Wu, S.Liu, D.Yu, D.Li, S.Zhang, Y.Tian. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 015502 (2003)
128. X.Guo, L.Li, Z.Liu, D.Yu, J.He, R.Liu, B.Xu, Y.Tian, H.T.Wang. *J. Appl. Phys.*, **104**, 023503 (2008)
129. M.Meier, R.Wehrich. *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 38 (2008)
130. Y.Kimura, C.Kaito. *Thin Solid Films*, **476**, 65 (2005)

131. J.E.Pask, L.H.Yang, C.Y.Fong, W.E.Pickett, S.Dag. *Phys. Rev. B*, **67**, 224420 (2003)
132. E.Sasioglu, I.Galanakis, L.M.Sandraskii, P.Bruno. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 3915 (2005)
133. V.V.Ivanovskaya, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Diamond Related Mater.*, **16**, 243 (2007)
134. S.Rundqvist, N.O.Ersson. *Ark. Kemi*, **30**, 103 (1968)
135. A.Kjekshus, G.Pedersen. *Acta Crystallogr.*, **14**, 1065 (1961)
136. Z.Wu, E.Zhao. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2723 (2008)
137. M.Hasegawa, T.Yagi. *Solid State Commun.*, **135**, 294 (2005)
138. M.Hasegawa, T.Yagi. *J. Alloys Compd.*, **403**, 131 (2005)
139. H.Gou, L.Hou, J.Zhang, F.Gao. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 241901 (2008)
140. X.Guo, B.Xu, J.He, D.Yu, Z.Liu, Y.Tian. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 041904 (2008)
141. M.Zemzemi, M.Hebbache. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.*, **26**, 61 (2008)
142. E.Deligoz, Y.O.Ciftci, P.T.Jochym, K.Colakoglu. *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 29 (2008)
143. C.Paduani. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 225014 (2008)
144. M.Rabah, D.Rached, M.Ameri, R.Khenata, A.Zenati, N.Moulay. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2907 (2008)
145. F.Peng, H.Z.Fu, X.D.Yang. *Solid State Commun.*, **145**, 91 (2008)

PLATINUM GROUP METAL NITRIDES AND CARBIDES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND MODELLING

A.L.Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374-4495*

The results of experimental and theoretical studies of new compounds, nitrides and carbides of 4d and 5d platinum group metals (ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum), published during the past 5 years are generalized. The peak mechanical properties, viz., high strength and low compressibility, of the nitrides and carbides are noted. The prospects for further studies and the scope of application of these compounds are discussed.

Bibliography — 145 references.

Received 10th February 2009