

Карбиды, нитриды вольфрама и тройные системы на их основе: электронное строение, химическая связь и свойства

Д.В.Суетин, И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский

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

Проанализированы результаты исследований электронной структуры, природы химической связи и ряда физико-химических свойств карбидов и нитридов вольфрама (W_2C , WC , W_2N , WN , WN_2 , WN_3), а также тройных соединений и твердых растворов на их основе: карбонитридов ($WC_{1-x}N_x$), алюмокарбидов ($W_xAl_yC_z$), двойных карбидов и нитридов со структурой перовскита (M_3WC , W_3MC и W_3MN , где M — d-металлы), η-карбидов (M_3W_3C и M_6W_6C) и ряда других, выполненных с привлечением современных вычислительных методов *ab initio*. Обсуждены результаты изучения и прогноза структуры, фазовой стабильности, упругих и магнитных характеристик вольфрамсодержащих систем.

Библиография — 186 ссылок.

Оглавление

I. Введение	672
II. Карбиды вольфрама	673
III. Нитриды вольфрама	678
IV. Тройные системы на основе карбидов и нитридов вольфрама	681
V. Заключение	693

I. Введение

Карбиды и нитриды переходных 3d–5d-металлов обладают интересными физико-химическими свойствами, такими как экстремальные термомеханические параметры, высокие прочность и твердость, радиационная стойкость, химическая инертность, которые сочетаются с нестандартными электрофизическими, каталитическими и магнитными характеристиками.^{1–9} Такой комплекс различных свойств карбидов и нитридов d-металлов обусловлен особенностями их электронного строения и сложной системой межатомных связей в этих соединениях^{10–12} и определяет их широкое использование при разработке и производстве разнообразных многофункциональных материалов.^{1–12}

Д.В.Суетин. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343)362–3115, e-mail: suetin@ihim.uran.ru

И.Р.Шейн. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (343)362–3115, e-mail: shein@ihim.uran.ru

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии того же института. Телефон: (343)374–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru
Область научных интересов авторов: квантовая химия конденсированного состояния, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 19 февраля 2010 г.

Кроме бинарных карбидов и нитридов d-металлов известен большой ряд многокомпонентных соединений и твердых растворов на их основе, например карбонитридов, оксикарбидов, оксикарбонитридов, гидридокарбидов, гидридонитридов и многочисленных композиционных и керамических материалов. В последние годы также развиваются работы по созданию на основе карбидов и нитридов d-металлов новых наноматериалов в виде нанопорошков, наноструктурированных пленок, сплавов, керамик, композитов и др., а также по синтезу, исследованиям и моделированию свойств карбидов и нитридов в виде молекулярных кластеров, нанокристаллитов, наносфер, нановолокон, нанопроволок, нанотрубок и т.д.^{12–31}

Среди упомянутых карбидов и нитридов d-металлов фазы, образующиеся в системах $W-C$ и $W-N$, их твердые растворы, а также родственные тройные вольфрамсодержащие фазы привлекают значительное внимание исследователей.

С одной стороны, это обусловлено их привлекательными физико-химическими свойствами. Так, для монокарбида вольфрама (WC) характерны малый коэффициент термического расширения и высокая твердость, сохраняющиеся в широком температурном интервале.^{32, 33} В настоящее время WC широко применяется для изготовления износостойких инструментальных сплавов и различных покрытий.³³ Ведутся работы по получению WC в наноразмерном состоянии: в виде нанопорошков, нановолокон, нанотрубок и нанокompозитов.^{34–42} Значительной твердостью и хорошей электропроводностью обладает мононитрид вольфрама,^{7, 8} который рассматривается как перспективный материал для

изготовления омических контактов, использующихся в микроэлектронике.

С другой стороны, возросший в последние годы интерес к карбидам и нитридам вольфрама обусловлен следующими причинами. Долгое время полагали, что легкие (4d: Ru, Rh и Pd) и тяжелые (5d: Os, Ir и Pt) металлы платиновой группы по отношению к углероду (азоту) инертны и бинарных нитридных (карбидных) фаз не образуют. Современными методами с применением высоких давлений и температур, пленочных технологий и пр., начиная с 2004 г. синтезирована серия новых кристаллических нитридов и карбидов платинидов.^{43–46} Отличительной особенностью новых фаз (например, динитридов PtN₂, IrN₂, OsN₂ и PdN₂) является рекордно высокое (для нитридов d-металлов) содержание азота; кроме того, весьма интересными и перспективными для возможных технологических приложений оказываются механические характеристики некоторых динитридов платинидов, связанные с их высокими модулями сжатия (*B*) и малой сжимаемостью. Например, экспериментально определенный модуль *B* для IrN₂ (*B* ≈ 428 ГПа (см.⁴⁶)) лишь на 3% меньше такового для алмаза (*B* ≈ 440 ГПа (см.^{47,48})).

Потенциал систем тяжелые 4d-, 5d-металлы (многие из которых обладают высокими модулями *B*) – легкие sp-металлы (В, С, N, О, способные образовывать сильные ковалентные связи) для поиска материалов с повышенными механическими свойствами (высокой твердостью, малой сжимаемостью) может быть объяснен с помощью следующей простой модели. Как известно, существуют⁴⁹ прямые корреляции между модулями сжатия и сдвига (*G*), а также плотностью валентных электронов (*N*)

$$\rho_e = \frac{N}{V_m},$$

где *V_m* — молярный объем. Эти корреляции описываются зависимостями

$$B \approx \rho_e^l,$$

$$G \approx \rho_e^k,$$

где *l* ≈ 1.25 и *k* ≈ 1.47. Сформулированы «принципы дизайна» сверхтвердых материалов, согласно которым искомым материал должен: во-первых, быть близок к изотропному; во-вторых, иметь максимально высокую плотность валентных электронов; в-третьих, обладать ковалентным типом межатомных связей; в-четвертых, подвижность дислокаций в нем должна быть минимальной.⁵⁰ Таким образом, для ковалентных соединений тяжелых d-металлов (в частности, платинидов, обладающих высокой электронной плотностью) с легкими sp-элементами можно ожидать проявления улучшенных механических свойств.

В этом контексте карбиды и нитриды вольфрама рассматривают^{51,52} как «пограничные» фазы между упомянутым семейством новых карбидов (нитридов) платинидов и «классическими» карбидами и нитридами d-металлов IV и V групп.

Сказанное обусловило постановку работ по изучению особенностей электронной структуры, природы химической связи и моделированию свойств карбидов и нитридов вольфрама и более сложных систем на их основе с помощью вычислительных методов квантовой химии и компьютерного материаловедения. Отметим, что на раннем этапе этих исследований основное внимание уделялось изучению элект-

ронных свойств двух полиморфных модификаций монокристалла вольфрама — гексагональной и кубической (h-WC и c-WC соответственно). Результаты этих исследований обобщены в работах^{10,33}.

В последние годы работы в области синтеза, материаловедения и моделирования новых вольфрамсодержащих карбидных и нитридных фаз активно продолжались.

Например, исследовали твердость и абразивную стойкость сплавов W₂C–(Co,Ni),⁵³ влияние добавок W₂C на эксплуатационные свойства WC/M-композитов и покрытий,^{54–57} каталитическое поведение W₂C,^{58–60} атомно-вакансионное упорядочение в субкарбиде вольфрама.⁶¹ Предприняты попытки получения и изучения свойств нанопорошков W₂C.^{62–64} Выполнен ряд интересных работ^{65–70} по синтезу в тройной системе W–Al–C твердых растворов — алюмокарбидов W_{1–x}Al_xC_y, которые образуются по нестандартному для данной группы соединений типу замещения, когда р-элемент (Al) замещает узлы подрешетки атомов d-металла (W). Отмечено, что с введением алюминия в WC значительно снижается плотность исходного WC, но одновременно сохраняются его прочностные характеристики.⁶⁵ При этом полученные твердые алюмокарбидные растворы сохраняют гексагональную структуру бинарного карбида WC.

Наряду с упомянутыми (и многими другими) экспериментальными данными о новых материалах на основе карбидов и нитридов вольфрама к настоящему времени накоплен большой объем новой информации об их электронной структуре и свойствах, полученной с привлечением методов компьютерного моделирования.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить последние (начиная с 2000 г.) результаты теоретических исследований электронной структуры, природы химической связи и ряда физико-химических свойств карбидов (W₂C, WC) и нитридов (W₂N, WN, WN₂, WN₃) вольфрама, а также тройных соединений и твердых растворов: карбонитридов (WC_{1–x}N_x), алюмокарбидов (W_xAl_yC_z), тройных карбидов и нитридов со структурой перовскита (M₃WC, W₃MC и W₃MN, где M — d-металл), η-фаз (M₃W₃C и M₆W₆C) и ряда других соединений, полученных в рамках современных вычислительных методов *ab initio*. Обращено внимание на возможности упомянутых методов для анализа и прогноза структурных состояний, фазовой стабильности, упругих и магнитных характеристик вольфрамсодержащих систем.

II. Карбиды вольфрама

В системе W–C известны две основные фазы — субкарбид (W₂C) и монокристалл (WC) вольфрама, — каждая из которых имеет несколько полиморфных модификаций. Фазовая диаграмма системы W–C и современное состояние экспериментальных исследований физико-химических свойств карбидов вольфрама рассмотрены в обзоре³³.

1. Субкарбиды вольфрама

В настоящее время имеются сведения о четырех полиморфных модификациях W₂C (так называемых α-, β-, γ- и ε-субкарбидах³³), которые различаются типами распределения атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям металлической подрешетки (рис. 1). Так, в структуре γ-W₂C атомы углерода статистически (с вероятностью 1/2) заполняют узлы углеродной подрешетки. Структура ромбоэдрического α-W₂C включает чередующиеся (вдоль оси *c*) слои атомов углерода и вакансий. Полиморфные модификации β- и ε-W₂C

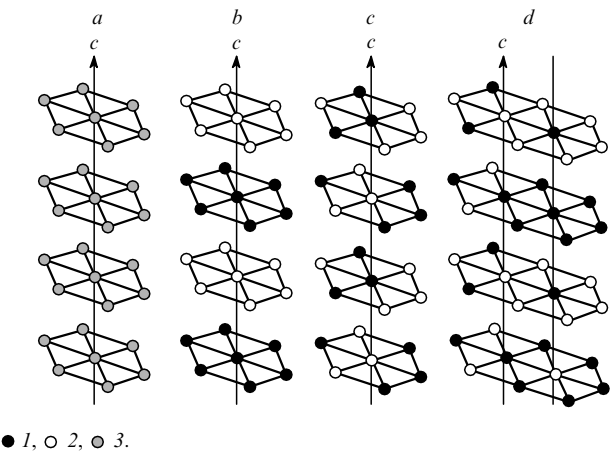


Рис. 1. Типы распределения атомов углерода и углеродных вакансий в структурах полиморфных модификаций W_2C .³³ a — γ , b — α , c — β , d — ϵ ; 1 — атом C, 2 — вакансии, 3 — позиции углеродной подрешетки γ - W_2C , заполняемые атомами углерода статистически (с вероятностью 1/2).

содержат атомы углерода и вакансии, размещенные в определенном порядке по всем плоскостям неметаллической подрешетки.

Недавно в рамках *ab initio* методов зонной теории впервые выполнен анализ структурных, электронных и ряда иных свойств α -, β -, γ - и ϵ -субкарбидов W_2C .^{71, 72} Фрагменты кристаллических решеток рассчитанных полиморфных модификаций W_2C представлены на рис. 2. Полученные^{71, 72} структурные параметры (табл. 1) согласуются с экспериментальными данными. Анализ значений рассчитанной плотности для всех модификаций W_2C (см. табл. 1) показал, что $\rho_{теор}$ для W_2C на 8–9% больше, чем для монокарбидов WC, а также что эта величина уменьшается в следующем ряду полиморфных модификаций W_2C :

$$\beta\text{-}W_2C > \gamma\text{-}W_2C > \epsilon\text{-}W_2C > \alpha\text{-}W_2C.$$

Для электронных спектров всех модификаций W_2C характерно наличие групп низкоэнергетических зон, расположенных в энергетическом интервале от –15 до –12 эВ ниже уровня Ферми ($E_F = 0$ эВ), составленных в основном 2s-состояниями углерода, а также групп занятых зон, примыкающих к уровню Ферми, в составе которых доминируют 2p-состояния атома углерода и 5d атома вольфрама (рис. 3).

Таблица 1. Структурные типы, пространственные группы, оптимизированные параметры решетки (a , b и c , нм) и теоретические значения плотности ($\rho_{теор}$, г·см^{–3}) полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C .^{71, 72}

Модификация W_2C	Структурный тип	Пространственная группа	a	b	c	$\rho_{теор}$
α	<i>anti</i> -CdI ₂	<i>P</i> -3m1	0.3057 (0.3001)	—	0.4697 (0.4728)	16.585
β	PbO ₂ или Mo ₂ C (ζ -Fe ₂ N)	<i>Pbcn</i>	0.4759 (0.4728)	0.6097 (0.6009)	0.5227 (0.5193)	16.628
γ	W_2C	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	0.3033 (0.3002)	0.5281	0.4741 (0.475)	16.612 (17.34)
ϵ	ϵ -Fe ₂ N	<i>P</i> -31m	0.5253 (0.5190)	—	0.4772 (0.4724)	16.586

Примечание. Числа в скобках — экспериментальные данные из работы³³ для параметров решетки и работы⁷ для $\rho_{теор}$.

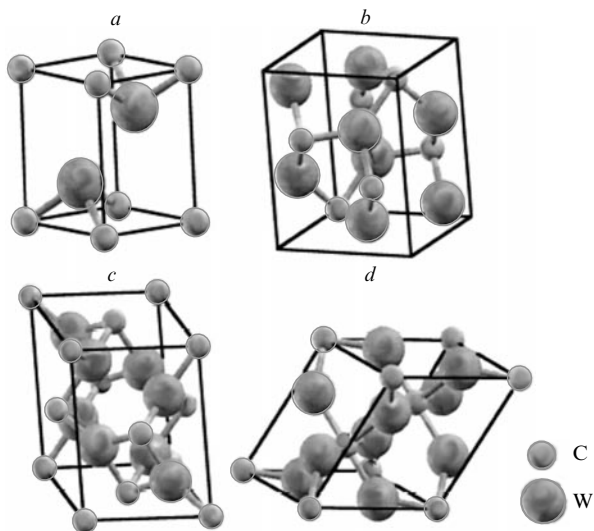


Рис. 2. Фрагменты кристаллических структур полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C .⁷¹ a — α , b — β , c — γ , d — ϵ .

Уровень Ферми расположен в области W5d-подобных зон, что определяет металлоподобные свойства всех модификаций W_2C . Значения полных и парциальных плотностей состояний (ПС) на уровне Ферми $N(E_F)$ приведены в табл. 2. Видно, что максимальные вклады в $N(E_F)$ всех модификаций W_2C обеспечивают W5d-состояния. Тип распределения атомов углерода в структурах α -, β -, γ - и ϵ -субкарбидов заметно влияет на $N(E_F)$: различие в значениях этого параметра достигает 30%; максимальное значение $N(E_F)$ установлено для ϵ - W_2C . В табл. 2 приведены также теоретические оценки коэффициентов низкотемпературной теплоемкости (γ) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ): оба эти параметра уменьшаются в ряду⁷²

$$\epsilon\text{-}W_2C > \gamma\text{-}W_2C > \beta\text{-}W_2C > \alpha\text{-}W_2C.$$

Анализ плотностей электронных состояний полиморфных модификаций субкарбидов показал,⁷¹ что в общей гибридной p–d-полосе (расположенной в интервале от –9 эВ до E_F) можно выделить две части: нижнюю (от –9 до –4.5 эВ) с преобладающими вкладами C2p-состояний, участвующих в образовании ковалентных p–d-связей W–C, и верхнюю (от –4.5 эВ до E_F) с вкладами от W5d-состояний,

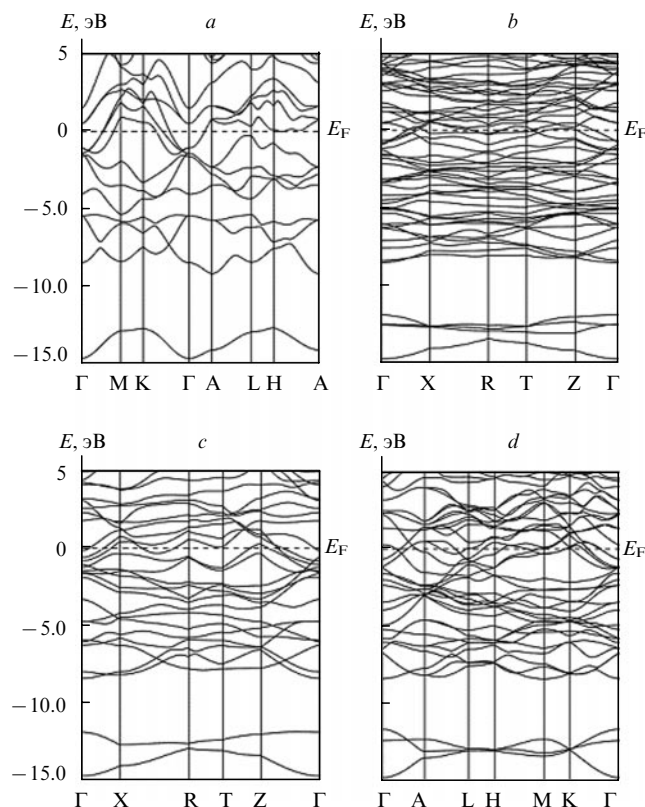


Рис. 3. Энергетические зоны полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C .⁷²

a — α , b — β , c — γ , d — ε .

Таблица 2. Значения полной и парциальных плотностей состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, $N^l(E_F)$), коэффициента низкотемпературной теплоемкости (γ , мДж·К⁻²·моль⁻¹) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ , 10⁻⁴ эме·моль⁻¹) полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C .^{71, 72}

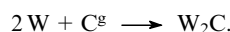
Модификация W_2C	Плотности состояний на уровне Ферми, состояние на 1 эВ на атом			γ	χ
	N^{C2p}	N^{W5d}	$N(E_F)$		
α	0.030	0.378	0.693	3.26	0.45
β	0.038	0.386	0.736	3.47	0.48
γ	0.041	0.423	0.826	3.89	0.53
ε	0.018(1) 0.019(2) 0.019(3)	0.463	0.892	4.21	0.58

^a Для трех типов неэквивалентных атомов углерода в структуре ε - W_2C .

организующих связи $W-W$ в металлической подрешетке W_2C .

Одним из важнейших вопросов при описании фазовых равновесий в системе $W-C$ и свойств образующихся фаз является определение относительной стабильности структурных модификаций карбидов вольфрама, в частности вопрос о взаимосвязи возможных типов распределения атомов углерода в неметаллической подрешетке субкарбида вольфрама и сравнительной устойчивости его полиморфных модификаций. Такого рода оценки проведены⁷² на основе

расчетов энергий формирования (E_{form}) фаз по формальным реакциям



Искомые энергии формирования определяли как

$$E_{form}(W_2C) = E_{tot}(W_2C) - [2E_{tot}(W) + E_{tot}(C^g)],$$

где $E_{tot}(W_2C)$, $E_{tot}(W)$ и $E_{tot}(C^g)$ — соответственно полные энергии субкарбидов вольфрама, металлического вольфрама и графита, получаемых в расчетах *ab initio*. При таком подходе отрицательные значения E_{form} указывают на энергетическую выгодность образования карбидов вольфрама относительно механической смеси исходных реагентов ($W + C^g$). Напротив, при $E_{form} > 0$ соответствующие карбиды должны быть отнесены к нестабильным системам. Полученные результаты свидетельствуют, что к стабильным относятся ε - ($E_{form} = -0.044$ эВ на формульную единицу) и β -модификации ($E_{form} = -0.017$ эВ на формульную единицу) W_2C , тогда как для γ - W_2C и α - W_2C значения E_{form} положительны, и эти модификации следует отнести к метастабильным.

Согласно экспериментальным данным работы³³, упорядоченные и неупорядоченные модификации W_2C часто сосуществуют друг с другом, а также с металлическим вольфрамом и высшим карбидом WC . Кроме того, W_2C имеет достаточно широкую область гомогенности: от 25 до 33 ат.% углерода.³³ Таким образом, полученные к настоящему времени результаты^{71, 72} по моделированию «идеальных» субкарбидов вольфрама являются лишь первым шагом к описанию микроскопических свойств этих систем.

2. Монокарбиды вольфрама

Монокарбид вольфрама WC существует¹⁻⁷ в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной гексагональной (h - WC с собственным структурным типом) и высокотемпературной метастабильной кубической (c - WC типа B1) (рис. 4). В стабильной фазе h - WC (пространственная группа $P-6m2$) атомы вольфрама и углерода формируют простые гексагональные подрешетки, чередующиеся в последовательности ... $ABAB$... Атомы углерода располагаются в центрах тригональных призматических междоузлий металлической подрешетки. Атомы вольфрама занимают позиции $1a$ с координатами (0; 0; 0), атомы углерода — позиции $1d$ с координатами (1/3; 2/3; 1/2). Высокотемпературная фаза c - WC имеет простую кубическую структуру (пространствен-

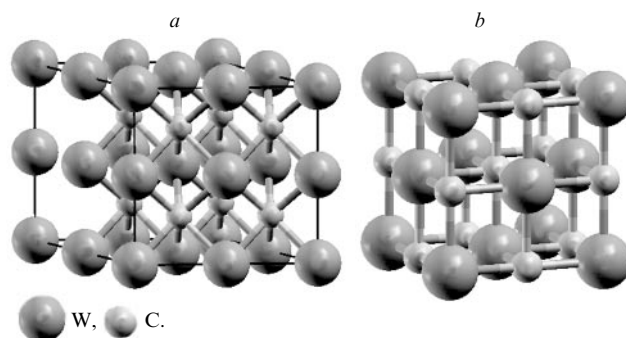


Рис. 4. Фрагменты кристаллических структур гексагонального (a) и кубического (b) монокарбида вольфрама.

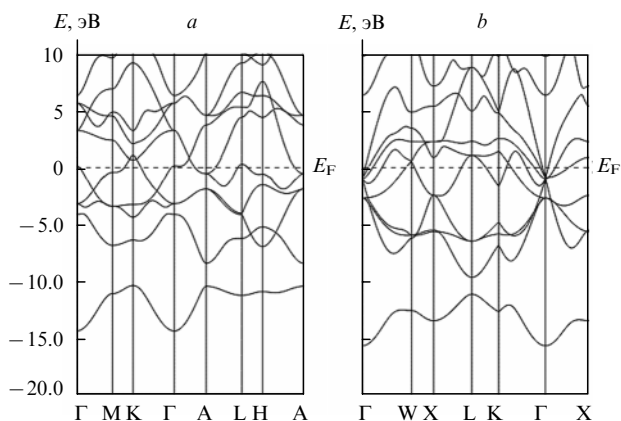


Рис. 5. Зонные структуры гексагонального (a) и кубического (b) полиморфов монокристалла вольфрама.⁸⁵

ная группа $Fm-3m$), где атомы углерода заполняют октаэдрические междоузлия ГЦК-подрешетки вольфрама. В решетке атомы занимают следующие позиции: W (0; 0; 0) и C (1/2; 1/2; 1/2).

Обе полиморфные модификации WC подробно рассмотрены в рамках методов *ab initio*.^{72–86} На первом этапе исследований^{73–83} основное внимание уделялось изучению особенностей электронных спектров h-WC и c-WC. Уста-

новлено, что электронные спектры обеих модификаций в целом подобны (рис. 5). Занятые зоны образуют две основные группы, разделенные запрещенной щелью. Нижняя (квазиистовная) зона образована в основном C2s-состояниями, следующая зона имеет смешанный характер C2p–W5d. Уровень Ферми пересекает зоны W5d-состояний. При переходе от h-WC к c-WC уширяется валентная зона C2p–W5d и увеличивается общая ширина валентной зоны C2s– E_F .

Строение электронного спектра полиморфов WC становится более наглядным при анализе распределений полных и парциальных плотностей состояний (рис. 6). Видно, что для h-WC нижняя полоса A соответствует зоне C2s-состояний и располагается в энергетическом интервале от –14.5 до –10.3 эВ ниже E_F . Следующая группа зон (полоса B) образована смешанными C2p- и W5d-состояниями. Занятая полоса C вблизи уровня Ферми (в интервале от –2.5 эВ до E_F эВ) в основном состоит из W5d-состояний. Уровень Ферми для h-WC пересекает W5d-подобные зоны и располагается вблизи минимума ПС между связывающими (C) и антисвязывающими (D) состояниями, что указывает на стабильность данного карбида.

В кубическом монокристалле вольфрама нижняя полоса A также составлена C2s-состояниями и отделена от следующей полосы B (которую образуют в основном C2p- и W5d-состояния), ширина запрещенной щели составляет 1.7 эВ (см. рис. 6).

Межатомные взаимодействия в h-WC и c-WC имеют комбинированный тип — включают ионную, ковалентную и

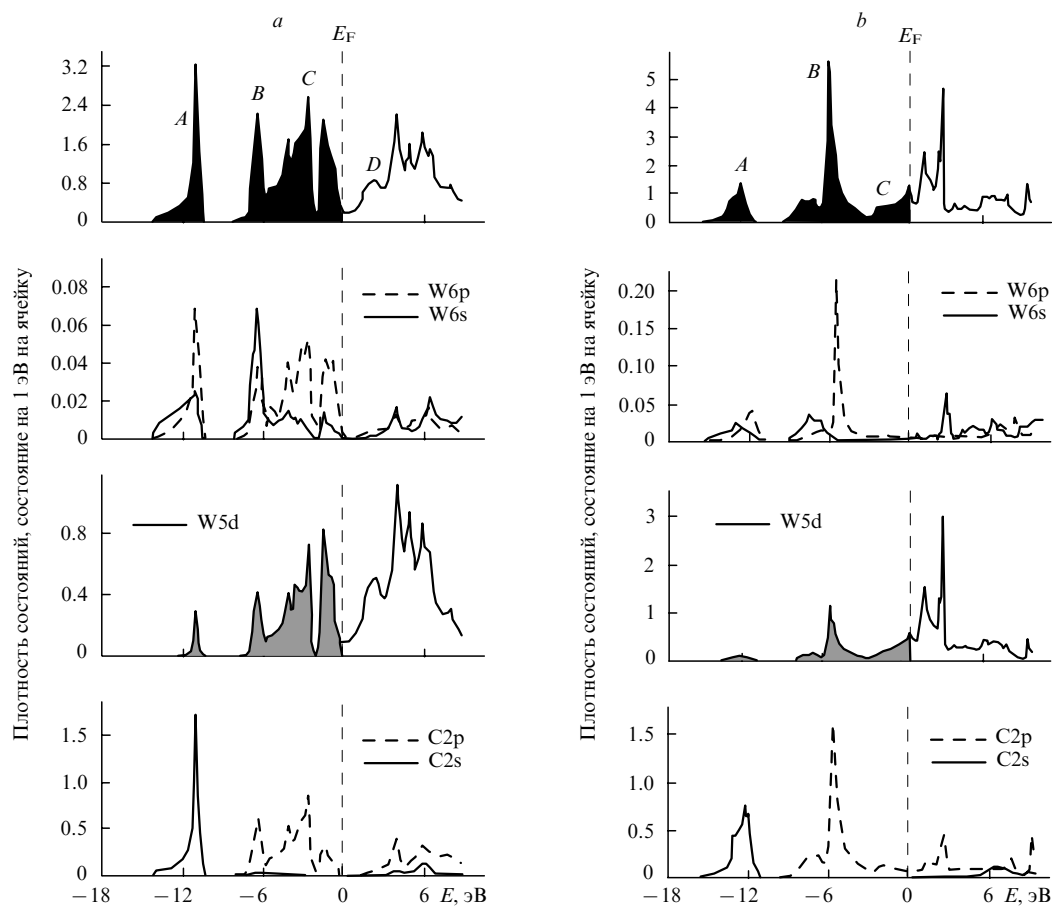


Рис. 6. Полные и парциальные плотности состояний для гексагонального (a) и кубического (b) полиморфов WC.⁸⁵

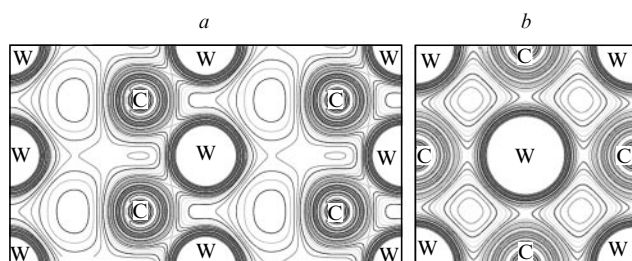


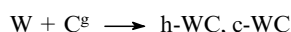
Рис. 7. Распределение зарядовой плотности валентных состояний гексагонального WC в плоскости (110) (a) и кубического WC в плоскости (100) (b).⁸⁵ Интервал между контурами $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

металлическую составляющие. Металлическая связь W—W образована за счет делокализованных W5d-состояний, расположенных вблизи уровня Ферми. Ионная компонента обусловлена частичным переносом зарядовой плотности между атомами вольфрама и углерода за счет различия их электроотрицательностей ($\text{EO}^{\text{W}} = 2.36$ и $\text{EO}^{\text{C}} = 2.55$). Наконец, ковалентная связь W—C формируется за счет перекрытия C2p- и W5d-состояний. О наличии направленных ковалентных связей W—C в этих фазах свидетельствуют карты зарядовой плотности (рис. 7). Видно, что для h-WC (в отличие от c-WC) характерна большая концентрация электронной плотности вдоль связей W—C, что указывает на усиление ковалентной связи в гексагональной фазе.

Выводы об относительной устойчивости фаз h-WC и c-WC, следующие из анализа зонной структуры, подтверждены результатами расчетов их энергий когезии (E_{coh}),^{85, 87} определяемых разностью полной энергии карбида (E_{tot}) и суммы полных энергий изолированных атомов (E_{at}):

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}(\text{WC}) - [E_{\text{at}}(\text{W}) + E_{\text{at}}(\text{C})].$$

Рассчитанные энергии когезии составили: $E_{\text{coh}}(\text{h-WC}) = -21.38$, $E_{\text{coh}}(\text{c-WC}) = -20.48$ эВ на формульную единицу. Другой способ оценки относительной стабильности полиморфных модификаций WC основан на расчетах энергий их формирования. Искомые энергии (E_{form}) оценивали^{72, 83} по формальной реакции



как

$$E_{\text{form}}(\text{h-WC, c-WC}) = E_{\text{tot}}(\text{h-WC, c-WC}) - [E_{\text{tot}}(\text{W}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^{\text{g}})],$$

где $E_{\text{tot}}(\text{h-WC, c-WC})$, $E_{\text{tot}}(\text{W})$ и $E_{\text{tot}}(\text{C}^{\text{g}})$ — соответственно полные зонные энергии монокарбидов вольфрама, металлического вольфрама и графита. Согласно данным работы⁸⁵, для h-WC $E_{\text{form}} = -0.34$, а для c-WC $E_{\text{form}} = +0.56$ эВ на формульную единицу, что вновь указывает на устойчивость гексагональной фазы и метастабильный характер кубического WC.

Наряду с электронными свойствами исследованы^{72–102} механические свойства WC, во многом определяющие области использования этого карбида и материалов на его основе. В современных теоретических работах с помощью вычислительных методов *ab initio* проводят численные расчеты констант упругости (C_{ij}) кристаллов, которые получают при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла $E(V, \alpha)$ по малой величине деформации α .^{88, 89} Значения пяти

Таблица 3. Коэффициенты упругости (ГПа) для гексагонального и кубического полиморфов WC.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	Ссылки
Фаза h-WC					
772.8	209.9	157.8	960.6	302.2	85
711.8 ^a	250.7 ^a	263.6 ^a	959.5 ^a	323.8 ^a	92
720.0	254.0	267.0	972.0	328.0	93
Фаза c-WC					
706.5	191.4	—	—	151.6	83

^a Экспериментальные данные.

независимых констант для h-WC и трех для c-WC приведены в табл. 3.

По величинам C_{ij} можно судить о механической стабильности кристаллов. Условия⁸⁸ стабильности для гексагональных кристаллов

$$C_{11} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2(C_{12})^2 > 0;$$

для кубических кристаллов

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{44} > 0.$$

Как видно из табл. 3, для h-WC и c-WC эти условия выполняются.

При описании упругого поведения материалов широко используют такие параметры, как модули всестороннего сжатия, сдвига, Юнга (Y), отношение Пуассона (ν). Для монокристаллов эти параметры могут быть определены с помощью констант C_{ij} , например, в рамках аппроксимации Фойгта (V) (см.⁹⁴) или Реусса (R).⁹⁵

Значения модулей B и G для h-WC и c-WC приведены в табл. 4. Модули всестороннего сжатия и сдвига у c-WC меньше, чем у h-WC. Сжимаемость этих фаз

$$\beta(\text{h-WC}) < \beta(\text{c-WC}).$$

В свою очередь, для каждого полиморфа $B > G$, т.е. их механическая стабильность лимитируется модулем сдвига.

Важным параметром для характеристики механического поведения материалов является их хрупкость. В качестве полуэмпирического критерия хрупко-пластичного перехода часто используют отношение B/G .⁹⁷ Согласно этой модели, вещество является хрупким, если $B/G < 1.75$. Для h-WC $B/G \approx 1.3$,⁸⁵ т.е. h-WC — хрупкий материал. Для c-WC $B/G \approx 1.9$ (см.⁸⁵) — пластичность c-WC в сравнении с h-WC увеличивается.

Таблица 4. Модули всестороннего сжатия и модули сдвига для гексагонального и кубического полиморфов WC: расчет^{78, 79, 85, 98, 99} и эксперимент.^{92, 100–102}

B , ГПа	G , ГПа	Ссылки	B , ГПа	G , ГПа	Ссылки
Фаза h-WC					
384.2	297.5	85	383	304	100
391		98	480		101
375		99	413		78
431		92	329		102
Фаза c-WC					
363.1	194.0	85	390		79
375		75			

Таблица 5. Теоретические значения некоторых параметров упругости поликристаллических керамик h-WC, c-WC в аппроксимации Фойгта – Реусса – Хилла: модули сжатия (B_{VRH} , ГПа), сдвига (G_{VRH} , ГПа), сжимаемость (β , ГПа⁻¹), модули Юнга (Y_{VRH} , ГПа) и отношение Пуассона (ν).

B_{VRH}	G_{VRH}	β	Y_{VRH}	ν	Ссылки
<i>Модификация h-WC</i>					
382.4	294.6	0.002615	703.2	0.194	85
(427)		(0.002342)			92
			703		103
			(668.4–713.8)	(0.24)	104
				0.185	101
<i>Модификация c-WC</i>					
363.1	187.7	0.002754	480.4	0.279	85

Примечание. В скобках представлены экспериментальные данные.

Для оценок параметров упругости керамик — поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, — применяют процедуру усреднения величин, получаемых по схемам Фойгта и Реусса. Для этой цели используют аппроксимацию Фойгта – Реусса – Хилла (VRH)⁹⁶ и получают усредненные модули сжатия

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$$

и сдвига

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R).$$

Затем с помощью величин B_{VRH} и G_{VRH} легко определяют модуль Юнга и отношение Пуассона для поликристаллов:

$$Y_{VRH} = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}},$$

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})},$$

Результаты расчетов указанных величин представлены в табл. 5. Известно, что коэффициенты Пуассона для ковалентно связанных материалов достаточно малы ($\nu \approx 0.1$).¹⁰⁵ Для полиморфных модификаций WC значения ν составляют от 0.194 (h-WC) до 0.296 (c-WC),⁸⁵ т.е. наибольший вклад ковалентной связи в межатомное взаимодействие должен иметь гексагональный монокристалл WC.

III. Нитриды вольфрама

В системе W–N известны три основные фазы: субнитрид (W_2N), монокристалл (WN) и динитрид (WN_2) вольфрама. Монокристалл вольфрама относится к наиболее изученным фазам; для него известны гексагональная (низкотемпературная) фаза со структурой типа WC (h-WN) и кубическая (высокотемпературная) фаза типа B1 (c-WN).^{1,3,7} Низшие нитриды вольфрама $WN_{x < 1}$ изучены гораздо хуже. В частности, установлено, что в области составов $0 < N:W < 1$ образуется фаза W_2N . Этот субнитрид имеет простую кубическую (типа B1) решетку, где атомы воль-

фрама расположены в позициях $4a$ (0;0;0), а атомы азота статистически заполняют половину позиций $4b$ (1/2; 1/2; 1/2). Свойства W_2N исследованы в работах^{106–118}. Экспериментальные сведения о высших нитридах вольфрама ($WN_{x > 1}$) ограничены ранними сообщениями^{119, 120} о получении и структурной аттестации динитрида W_3N_6 .

1. Субнитрид вольфрама

Недавно предпринята¹²¹ первая попытка исследования особенностей электронных свойств W_2N . Использована 12-атомная ячейка W_8N_4 в структуре типа B1, в которой половина узлов N-подрешетки была вакантной. Найден параметр решетки $a(W_2N) = 0.4199$ нм, что неплохо соответствует эксперименту (0.4128 нм) (см.⁵) и оказывается меньше, чем для кубического (типа B1) монокристалла: $a(c-WN) = 0.4362$ нм. Следовательно, возникновение вакансий в N-подрешетке кубической фазы WN сопровождается сжатием кристаллической решетки. Отметим, что аналогичный эффект характерен для ряда других кубических карбидов и нитридов переходных металлов в области их гомогенности.^{1–9} Кроме того, расчеты¹²¹ показали, что W_2N обладает высокой плотностью

$$\rho_{\text{теор}}(W_2N) > \rho_{\text{теор}}(h-WN) > \rho_{\text{теор}}(c-WN).$$

Основные особенности зонной структуры W_2N (в сравнении с монокристаллом WN) связаны с сужением зон, подобных N2s и N2p (рис. 8, полосы A и B), а также с возникновением в спектре W_2N дополнительного пика плотности W5d-состояний (полоса C'), отражающего формирование в субнитриде дополнительных связей между атомами

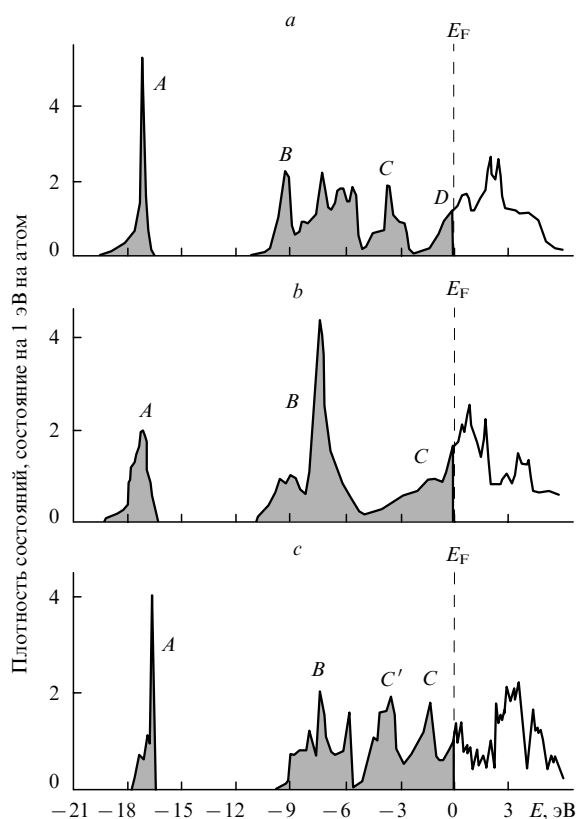


Рис. 8. Полные плотности состояний гексагонального (a), кубического (b) монокристалла вольфрама и кубического W_2N (c).¹²¹

вольфрама вблизи вакансий в подрешетке атомов азота. Уровень Ферми в W_2N пересекает полосу W5d-состояний, т.е. субнитрид имеет металлоподобный тип проводимости. Оценка ¹²¹ энергии когезии (E_{coh} , эВ на 1 атом) W_2N по уравнению

$$E_{coh}(W_2N) = E_{tot}(W_2N) - [2E_{at}(W) + E_{at}(N)],$$

дала следующие значения:

Нитрид	W_2N	h-WN	c-WN
$-E_{coh}$	-10.94	-10.38	-9.98

Качественно повышение устойчивости кубического W_2N (в сравнении с моноснитридами вольфрама) можно объяснить ¹²¹ уменьшением $N_{tot}(E_F)$, т.е. уменьшением числа анти-связывающих состояний, а также появлением новых «дополнительных» связей W—W.

2. Моноснитриды вольфрама

Выше отмечалось, что моноснитриды вольфрама h-WN и c-WN относятся к наиболее изученным (в том числе с использованием методов квантовой химии) фазам бинарной системы W—N.^{84, 85, 122–126}

Параметры решеток h-WN и c-WN приведены в табл. 6. Расчетные плотности моноснитридов вольфрама оказались больше, чем монокридов вольфрама, и составляют $\sim 15.83–15.87 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.⁸⁵), что близко к эксперименталь-

Таблица 6. Параметры решетки (a , b и c , нм), модули всестороннего сжатия (B , ГПа), модули сдвига (G , ГПа) для полиморфных модификаций моноснитрида вольфрама: расчет^{84, 85, 123–126} и эксперимент.¹

Структурный тип	Параметры решетки			B	G	Ссылки
	a	b	c			
Моноснитрид h-WN						
WC	0.2865	—	0.2912	365.3	163.1	85
	0.2893	—	0.2826	—	—	1
	0.2829	—	0.2860	419	181.0	126
NiAs	0.2817	—	0.5693	416	281.0	126
TaN	0.5054	—	0.2873	—	—	126
CoSn	0.5078	—	0.2851	—	—	126
CrN	0.2804	0.4116	0.3381	—	—	126
Моноснитрид c-WN						
NaCl	0.4362	—	—	348.8	10.9	85
	0.436	—	—	394	—	123
	0.435	—	—	354		84
	0.4154	—	—	—	—	124
	0.420	—	—	—	—	125
ZnS	0.4596	—	—	—	—	126
CsCl	0.2674	—	—	—	—	126

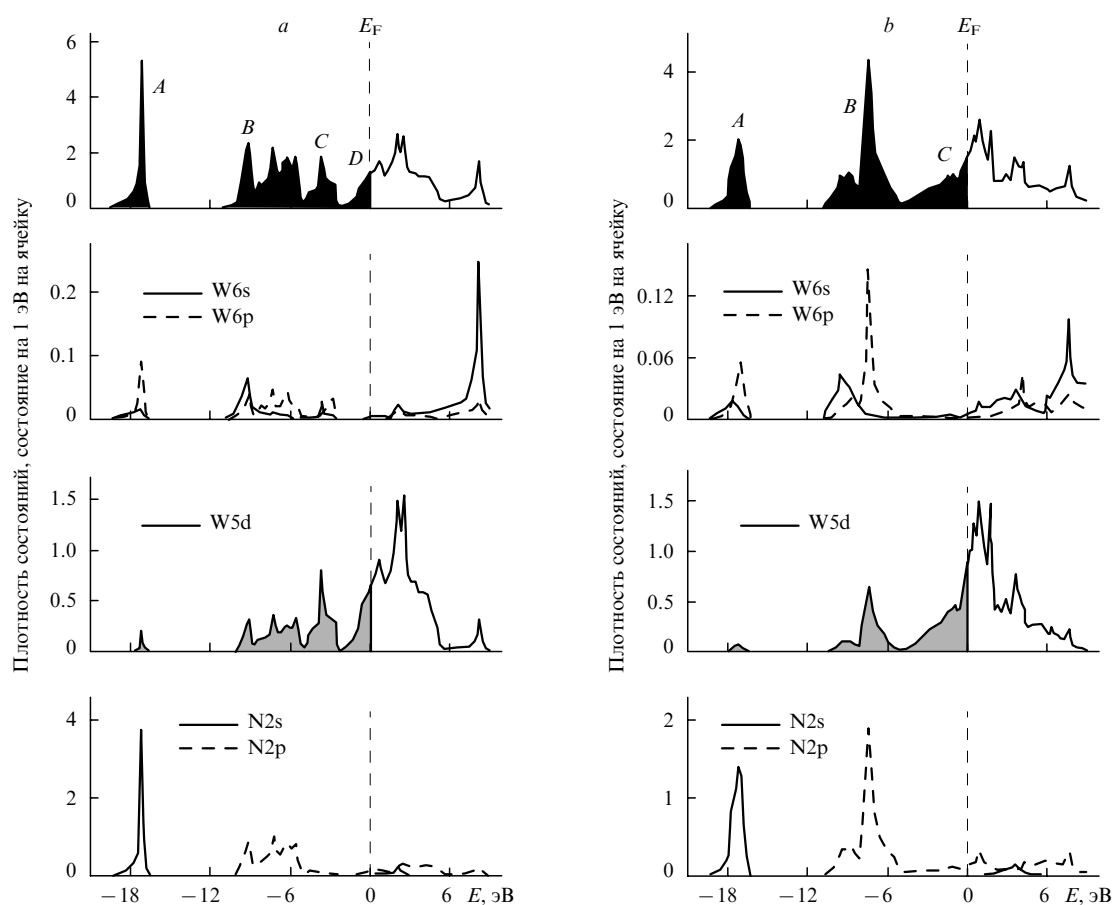


Рис. 9. Полные и парциальные плотности состояний гексагонального (а) и кубического (b) WN.⁸⁵

ному значению $\rho_{\text{экср}} = 15.94 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.¹²²). Значение $\rho_{\text{теор}}$ возрастает в ряду полиморфных модификаций WC и WN:

$$c\text{-WC} < h\text{-WC} < c\text{-WN} < h\text{-WN}.$$

Полные и парциальные плотности состояний h-WN, c-WN (рис. 9) дают представление о структуре их энергетических спектров. Для гексагонального нитрида полоса *A* соответствует зоне N2s-состояний, следующая полоса *B* представлена гибридованными N2p- и W5d-состояниями. Далее в порядке уменьшения энергии связи расположены полосы *C* и *D*, где определяющие вклады вносят W5d-состояния. В кубическом моонитриде c-WN общее распределение ПС подобно таковому для h-WN, однако вблизи уровня Ферми образуется единая полоса (*C*) W5d-состояний. Плотность состояний на уровне Ферми при переходе от гексагональной к кубической модификации WN возрастает от 1.191 до 1.478 состояние на 1 эВ на ячейку.⁸⁵

Особенности межатомных взаимодействий для h- и c-WN иллюстрирует рис. 10. В обеих фазах присутствуют как направленные ковалентные связи W–N с участием гибридованных N2p- и W5d-состояний, так и металлические W–W-связи. Прямых связей N–N практически нет. В c-WN (в сравнении с h-WN) происходит определенное ослабление как ковалентной (W–N), так и металлической (W–W) компоненты.

Расчет энергий когезии h-WN и c-WN по формуле

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}(\text{WN}) - [E_{\text{at}}(\text{W}) + E_{\text{at}}(\text{N})]$$

показал, что $E_{\text{coh}}(h\text{-WN}) = -20.76$, а $E_{\text{coh}}(c\text{-WN}) = -19.96$ эВ на формульную единицу, т.е. кубическая фаза менее устойчива, чем гексагональная (как и в случае моно-

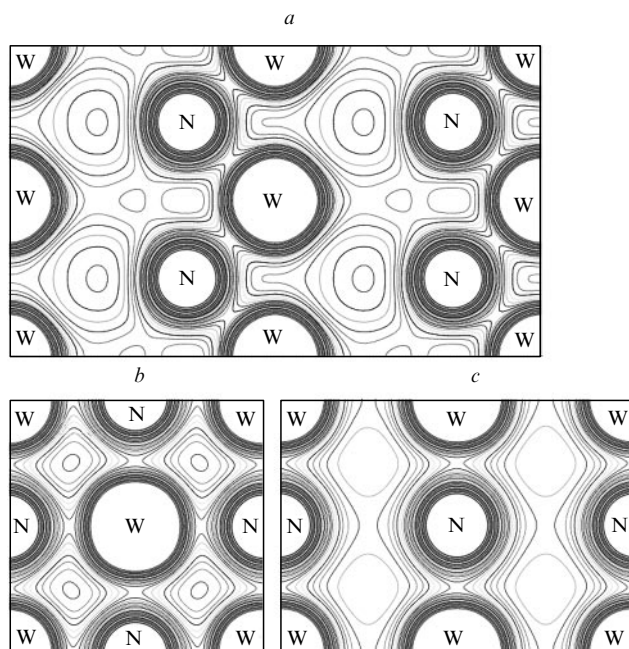


Рис. 10. Распределение зарядовой плотности валентных состояний гексагонального (*a*) и кубического (*b*, *c*) моонитрида вольфрама в кристаллографических плоскостях (110) (*a*, *c*), (100) (*b*).⁸⁵ Интервал между контурами $0.05 \text{ е} \cdot \text{Å}^{-3}$.

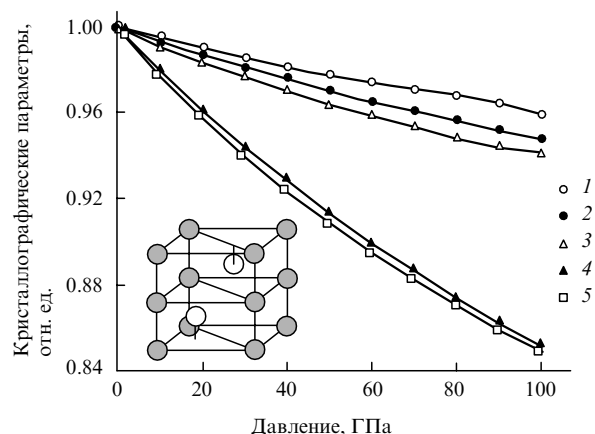


Рис. 11. Зависимости от давления кристаллографических параметров гипотетической гексагональной полиморфной модификации WN со структурой типа NiAs (фрагмент структуры приведен на вставке) и алмаза.¹²⁶

Параметры решетки c/c_0 (1), a/a_0 (2, 3) и объемы ячеек V/V_0 (4, 5) для WN (1, 3, 5) и алмаза (2, 4).

карбидов вольфрама), а стабильность монокарбидов и моонитридов вольфрама изменяется в ряду⁸⁵

$$h\text{-WC} > h\text{-WN} > c\text{-WC} > c\text{-WN}.$$

Изучены⁸⁵ параметры механического поведения фаз h-WN, c-WN. Установлено, что модули сжатия и сдвига для h-WN больше, чем для c-WN (см. табл. 6).

В заключение отметим работу¹²⁶, авторы которой провели сравнительный анализ некоторых свойств восьми полиморфных модификаций WN: упомянутых h-WN, c-WN, а также гипотетических кубических (со структурными типами цинковой обманки и CsCl), гексагональных (типа NiAs, CoSn и TaN) и орторомбической (типа CrN) фаз (см. табл. 6). В качестве наиболее устойчивого предсказан¹²⁶ гексагональный WN со структурой типа NiAs, у которого максимальные оценочные значения модулей *B* и *G* (см. табл. 6), а сжимаемость минимальна (рис. 11). Экспериментальные подтверждения этого прогноза пока отсутствуют.

3. Ди- и тринитриды вольфрама

В последнее время в связи с обнаружением интересных свойств (например, механических — повышенные модули упругости и малая сжимаемость) у карбидов и нитридов платинидов (см. обзор⁴³) ди- и тринитриды вольфрама (WN_2 и WN_3) стали предметом теоретических исследований,^{51, 52, 127, 128} в том числе по моделированию их электронных характеристик, структурных и механических параметров. Исследованы шесть гипотетических фаз WN_2 : с гексагональными структурами $P6_3/mmc$ и $P-6m2$,⁵² с моноклинной структурой типа IrP_2 ,¹²⁸ а также со структурами типа пирита, флюорита,¹²⁷ бадделеита (ZrO_2) и коттунита (PbCl_2).⁵¹

Рассчитаны равновесные параметры решеток, электронные спектры; особое внимание уделено оценкам таких параметров, как константы упругости C_{ij} , модули сжатия и сдвига. Анализ данных, представленных в табл. 7, показывает, что первые две слоистые полиморфные модификации с

Таблица 7. Модули сжатия и сдвига некоторых гипотетических фаз динитрида вольфрама.^{52, 127, 128}

Пространственная- группа	<i>B</i> , ГПа	<i>G</i> , ГПа
<i>P6₃/mmc</i>	364 (411) ^a	228 (252)
<i>P-6m2</i>	364 (412)	231 (255)
<i>Fm3m</i>	335	81
<i>P3m1</i>	325	112
<i>P21/c</i>	332	173

^a В приближении обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) локальной электронной плотности (LDA).⁵²

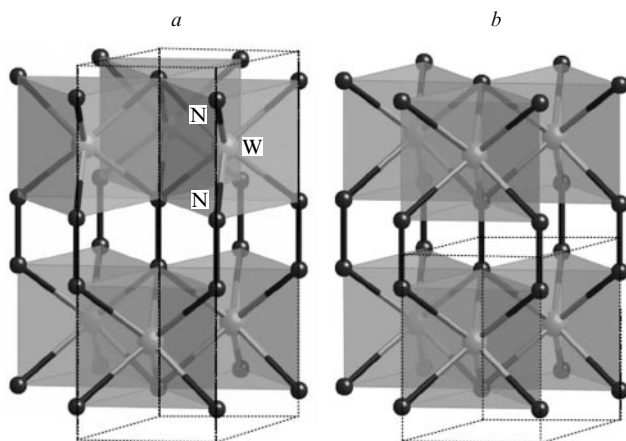


Рис. 12. Фрагменты гексагональных полиморфных модификаций динитрида вольфрама, для которых предсказаны экстремальные прочностные свойства.⁵² Соседние слои (NWN)/(NWN) взаимодействуют за счет образования сильных ковалентных связей N—N. Пространственная группа: *a* — *P6₃/mmc*, *b* — *P-6m2*.

гексагональной структурой (рис. 12) имеют максимальные значения модуля *B*. Оценка микротвердости по шкале Виккерса (по методике¹²⁹) дает для этих модификаций $H_V \sim 36.7$ ГПа, что больше аналогичных величин для таких известных твердых материалов, как α -кварц (30.6 ГПа) или β - Si_3N_4 (30.3 ГПа). Высокую твердость этих динитридов относят⁵² за счет взаимодействий соседних молекулярных слоев ... (NWN)/(NWN) ..., обусловленных сильными ковалентными связями N—N. Отметим также, что, согласно расчетам,⁵² данные фазы являются полупроводниками (в отличие от металлоподобных модификаций WN_2 со структурами пирита, флюорита¹²⁷ и IrP_2 (см. ¹²⁸)); предполагается, что их синтез возможен при высоких давлениях.

Гипотетический тринитрид WN_3 (с орторомбической решеткой типа TcP_3) является¹²⁸ металлоподобным соединением с цепочками направленных ковалентных связей ... — W—N—N—N—... между атомами вольфрама и псевдодимерами N_2 (рис. 13). Модули упругости у WN_3 ($B = 303$ ГПа и $G = 156$ ГПа)¹²⁸ меньше, чем у WN или WN_2 (см. табл. 6 и 7).

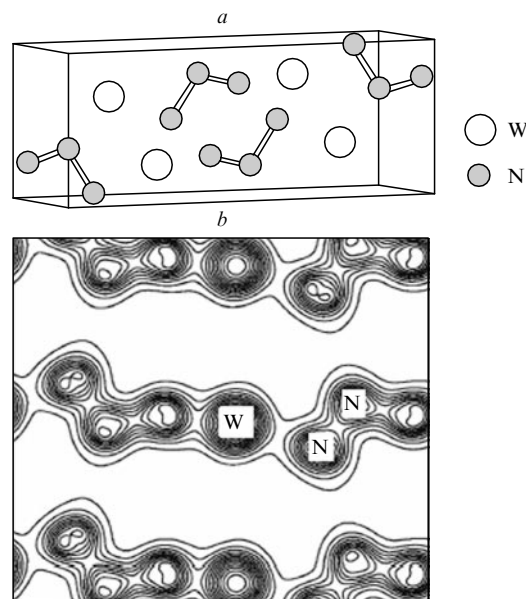


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры гипотетического WN_3 (структурный тип TcP_3) (*a*) и карта зарядовой плотности для WN_3 (*b*), иллюстрирующая образование цепей направленных ковалентных связей ... — W—N—N—N—...¹²⁸

IV. Тройные системы на основе карбидов и нитридов вольфрама

В настоящем разделе рассмотрены результаты квантово-химических исследований электронной структуры, параметров межатомных взаимодействий и ряда свойств тройных вольфрамсодержащих систем: твердых растворов, в том числе карбонитридов ($\text{WC}_{1-x}\text{N}_x$), борокарбидов ($\text{WC}_{1-x}\text{B}_x$) и боронитридов ($\text{WN}_{1-x}\text{B}_x$), алюмокарбидов ($\text{W}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$), тройных фаз — так называемых η -карбидов ($\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$, где M — d-металл), а также карбидов и нитридов со структурой перовскита (M_3WC , W_3MC и W_3MN).

1. Карбонитриды вольфрама

В отличие от хорошо исследованных взаимных твердых растворов кубических (типа *B1*) карбидов и нитридов 3d–5d-металлов^{1–12} сведения о гексагональных карбонитридах ($\text{WC}_{1-x}\text{N}_x$) и оксикаридах ($\text{WC}_{1-x}\text{O}_x$) вольфрама крайне ограничены. В частности, сообщается¹³⁰ о синтезе карбонитридов вольфрама с переменным (от 1 до 20%) содержанием азота; авторы статьи¹³¹ получили пленки $\text{WC}_{1-x}\text{N}_x$ и изучили их некоторые свойства в качестве покрытий — диффузионных барьеров на металлокерамиках. Известен ряд работ (см., например,^{132, 133}) по получению более сложных карбонитридных материалов с участием вольфрама (типа $(\text{M}_x\text{W}_y)\text{C}_{1-z}\text{N}_z$, где M — d-металлы IV и V групп), предложенных в качестве керметов.

Электронная структура гексагональных карбонитридов вольфрама изучена¹³⁴ с использованием периодических 16-атомных сверхъядеек $\text{W}_8\text{C}_{8-m}\text{N}_m$ ($m = 1, 2$ и 4), которыми моделировали серию карбонитридов вольфрама с формальной стехиометрией $\text{WC}_{1-x}\text{N}_x$, где $x = 0.125, 0.25$ и 0.50 . На примере твердого раствора $\text{WC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ рассмотрена зависимость свойств от возможного взаимного расположения разнородных атомов (N и C) в неметаллической подрешетке.

Для этого в модельной ячейке $W_8C_6N_2$ два атома азота располагали в трех вариантах: 1) в соседних слоях вблизи друг от друга; 2) в одном слое вблизи друг от друга; 3) в соседних слоях вдали друг от друга. Установлено, что при внедрении малых концентраций атомов азота в решетку WC твердые растворы $WC_{1-x}N_x$ (где $x \leq 0.25$) сохраняют гексагональную структуру исходного карбида; с ростом отношения N:C в структуре происходят ромбоэдрические искажения. При этом фазовый переход (из гексагональной в ромбоэдрическую фазу) будет зависеть как от отношения N:C, так и от взаимного расположения этих атомов в решетке: например, твердый раствор $WC_{0.75}N_{0.25}$ сохраняет гексагональную структуру, если атомы азота (в ячейке) находятся в соседних слоях вблизи друг от друга. При других вариантах расположения гексагональная решетка трансформируется в ромбоэдрическую. С увеличением отношения N:C параметры решетки твердого раствора уменьшаются (что определяется атомными радиусами $R(C) = 0.077 \text{ нм} > R(N) = 0.071 \text{ нм}$); их изменения в зависимости от отношения C:N для $WC_{1-x}N_x$ отклоняются от правила Вегарда (рис. 14).

Для $WC_{1-x}N_x$ в зависимости от отношения N:C обнаружено¹³⁴ немонотонное изменение энергий когезии и параметров электронного спектра, в частности плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (см. рис. 14). Кроме того, энергия когезии $WC_{1-x}N_x$ зависит от взаимного упорядочения атомов углерода и азота в карбонитридах. Высказано предположение,¹³⁴ что направленное регулирование атом-

ного упорядочения атомов неметалла в составе карбонитридов вольфрама может стать не менее эффективным способом модификации их свойств, чем изменение химического состава.

2. Борокарбиды и боронитриды вольфрама

Для выявления зависимости свойств гексагональных вольфрамсодержащих твердых растворов от химического состава и концентрации валентных электронов в работе¹³⁴ в дополнение к карбонитридам рассмотрены гипотетические борокарбид и боронитрид вольфрама составов $WB_{0.5}C_{0.5}$ и $WB_{0.5}N_{0.5}$. Если в ряду карбонитридов $WC_{1-x}N_x$ с ростом отношения N:C концентрация валентных электронов возрастает

$$WC(10e) < WC_{0.875}N_{0.125}(10.125e) < \\ < WC_{0.75}N_{0.25}(10.25e) < WC_{0.5}N_{0.5}(10.5e) < WN(11e),$$

то у борокарбида $WB_{0.5}C_{0.5}$ наблюдается электронный дефицит (9.5 e), а у $WB_{0.5}N_{0.5}$ концентрация валентных электронов (10 e) совпадает с таковой для базисного карбида WC.

Найдено,¹³⁴ что структуры $WB_{0.5}C_{0.5}$ и $WB_{0.5}N_{0.5}$ испытывают ромбоэдрические искажения, а энергии когезии (по абсолютной величине) этих твердых растворов заметно меньше, чем карбонитридов вольфрама. Как показал анализ электронной структуры,¹³⁴ понижение устойчивости борокарбидов происходит за счет ослабления в этих системах межатомных связей; этот эффект наглядно прослеживается при сравнении карт электронной плотности $WC_{0.5}N_{0.5}$ и $WB_{0.5}C_{0.5}$ (рис. 15).

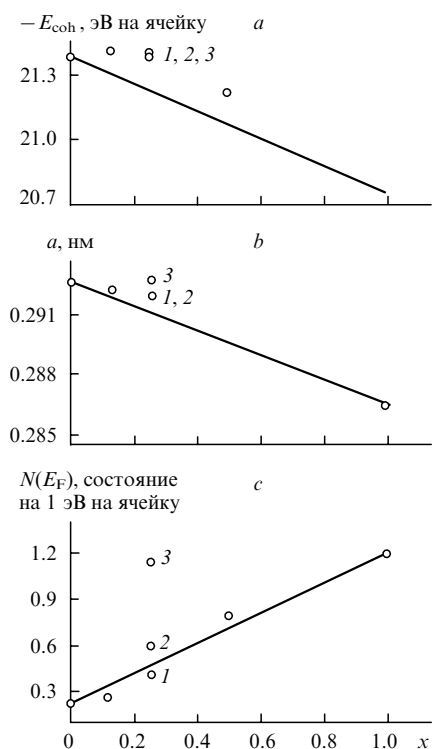


Рис. 14. Концентрационные зависимости для твердых растворов $WC_{1-x}N_x$: параметра решетки (a), энергии когезии (b) и полной плотности состояний на уровне Ферми (c).¹³⁴ Для карбонитрида состава $WC_{0.75}N_{0.25}$ приведены значения, соответствующие различным вариантам (1–3) взаимного расположения атомов азота (см. текст).

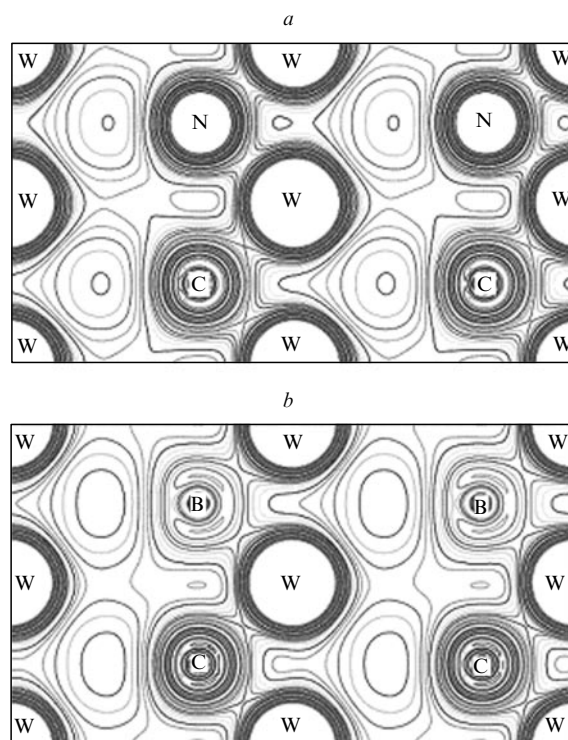


Рис. 15. Распределение зарядовой плотности валентных состояний $WC_{0.5}N_{0.5}$ (a) и $WB_{0.5}C_{0.5}$ (b) в плоскости (110).¹³⁴ Интервал между контурами $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

3. Алюмокарбиды вольфрама

В публикациях^{65–70} сообщено о синтезе при спекании, горячем прессовании либо механохимической обработке смесей $W + Al + C$ или сплавов $W_{1-x}Al_x + C$ новых твердых растворов — алюмокарбидов вольфрама общего состава $W_xAl_yC_z$. Обнаружено, что таким образом удается получить новые материалы, которые намного легче исходного WC (для сравнения: $\rho_{W_xAl_yC_z} = 8.99–9.44 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\rho_{WC} = 15.63 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), а их микротвердость остается сравнимой или оказывается выше микротвердости WC. Предприняты попытки получить образцы $W_xAl_yC_z$ в наноразмерном состоянии (нанокристаллиты с размером зерна 5 нм (см.⁶⁸)), а также керамические материалы более сложного состава — $W_xAl_yC_z + Co$ (см.¹³⁵).

К основным особенностям новых твердых растворов $W_xAl_yC_z$, сохраняющих гексагональную структуру типа WC, относятся:

— замещение атомами р-элемента (Al) узлов подрешетки d-металла (W);

— возникновение для $W_xAl_yC_z$ значительной (до $z \approx 0.5$) нестехиометрии по подрешетке атомов углерода, тогда как область гомогенности исходного WC пренебрежимо мала.³³ Помимо упомянутых твердых растворов в системе $W-Al-C$ предполагается^{136, 137} существование упорядоченной фазы — алюмокарбида W_2AlC с гексагональной решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$), которая относится к обширному классу так называемых наноламинатов (известных также как *H-фазы*).^{11, 138–142} Решетка W_2AlC включает блоки W_2C , где каждый атом углерода имеет октаэдрическую координацию $\{CW_6\}$. В свою очередь, соседние блоки W_2C разделены плоскими сетками атомов алюминия. Фрагменты кристаллических структур твердых растворов

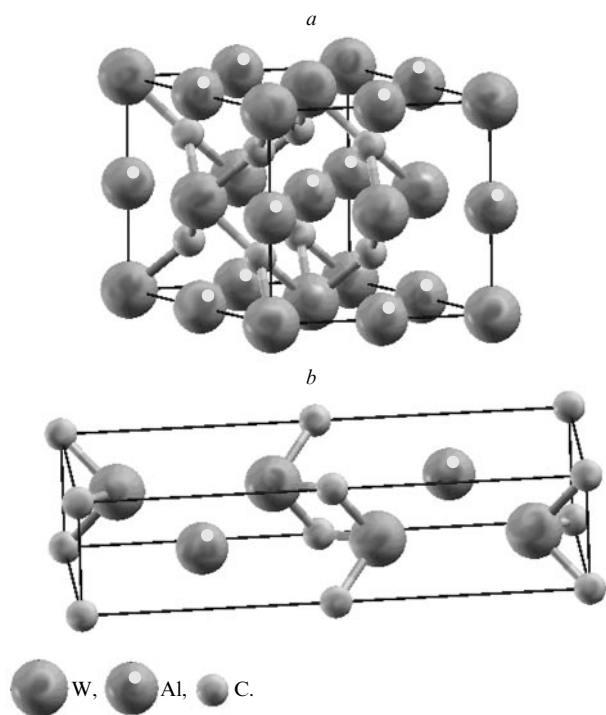
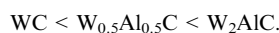


Рис. 16. Фрагменты кристаллических структур твердого раствора состава $W_{0.5}Al_{0.5}C$ (a) и слоистой фазы W_2AlC (b).

$W_xAl_yC_z$ (состава $W_{0.5}Al_{0.5}C$) и наноламината W_2AlC приведены на рис. 16.

Исследованы¹⁴³ особенности электронной структуры твердых растворов $W_xAl_yC_z$ (на примере состава $W_{0.5}Al_{0.5}C$) в сравнении с бинарными карбидами WC и Al_4C_3 и тройной упорядоченной фазой — алюмокарбидом W_2AlC . По распределению плотности состояний (рис. 17) видно, что занятые зоны $W_{0.5}Al_{0.5}C$ и W_2AlC включают четыре основные полосы — A–D. Полосы A, B имеют C2s- и C2p-характер соответственно, они разделены между собой запрещенной щелью, ширина которой существенно зависит от структуры и состава каждого алюмокарбида — $W_xAl_yC_z$ или W_2AlC . В области B происходит гибридизация состояний C2p и W5d, что свидетельствует о присутствии значительных ковалентных W–C-связей. Состояния Al3s,p,d вносят существенно меньший вклад в полную плотность состояний в энергетическом интервале от -9 эВ до E_F в сравнении с W5d-состояниями, что определяет относительную малость гибридизации состояний Al3p и W5d, C2p. Полосы C и D для $W_{0.5}Al_{0.5}C$ включают связывающие и антисвязывающие C2p-состояния, в то время как в слоистом карбиде W_2AlC в этих полосах доминируют W5d-состояния. В отличие от полупроводника Al_4C_3 оба алюмокарбида будут проявлять металлоподобные свойства. Оценки коэффициентов Зоммерфельда и парамагнитной восприимчивости Паули указывают на рост степени «металличности» карбидов в ряду



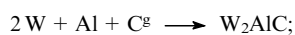
Проведены¹⁴⁴ теоретические оценки стабильности алюмокарбидов $W_{0.5}Al_{0.5}C$ и W_2AlC на основе расчетов их энергий когезии и формирования. Энергии когезии, например, для W_2AlC рассчитывали по формуле

$$E_{oh}(W_2AlC) = E_{tot}(W_2AlC) - [2 E_{at}(W) + E_{at}(Al) + E_{at}(C)],$$

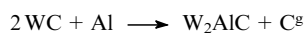
где E_{tot} — полная энергия алюмокарбида, а $E_{at}(W, Al, C)$ — полные энергии составляющих его атомов в свободном (нейтральном) состоянии.

Найденные таким образом значения E_{coh} определяют энергетический выигрыш при формировании соединения из свободных атомов и могут трактоваться как значения энергии химического связывания. Расчеты показали,¹⁴⁴ что $E_{coh} = -10.7$ для WC, -9.1 для W_2AlC и -7.8 эВ на 1 атом для $W_{0.5}Al_{0.5}C$, т.е. наиболее стабильной фазой является монокарбид вольфрама, в котором реализуются сильные ковалентные связи W–C в тригональных призмах $\{CW_6\}$. Среди алюмокарбидов более устойчива слоистая фаза W_2AlC , в решетке которой также содержатся структурные единицы WC — группировки $\{CW_6\}$; наименее стабилен твердый раствор $W_{0.5}Al_{0.5}C$, содержащий группировки $\{CW_3Al_3\}$.

Оценены^{143, 144} энергии формирования алюмокарбидов при различных способах их синтеза. Например, алюмокарбид W_2AlC может быть получен: 1) из простых компонентов — металлов W, Al и углерода (например, его наиболее стабильного аллотропа — графита C^g) по формальной твердофазной реакции



2) в реакциях с участием одного из бинарных карбидов



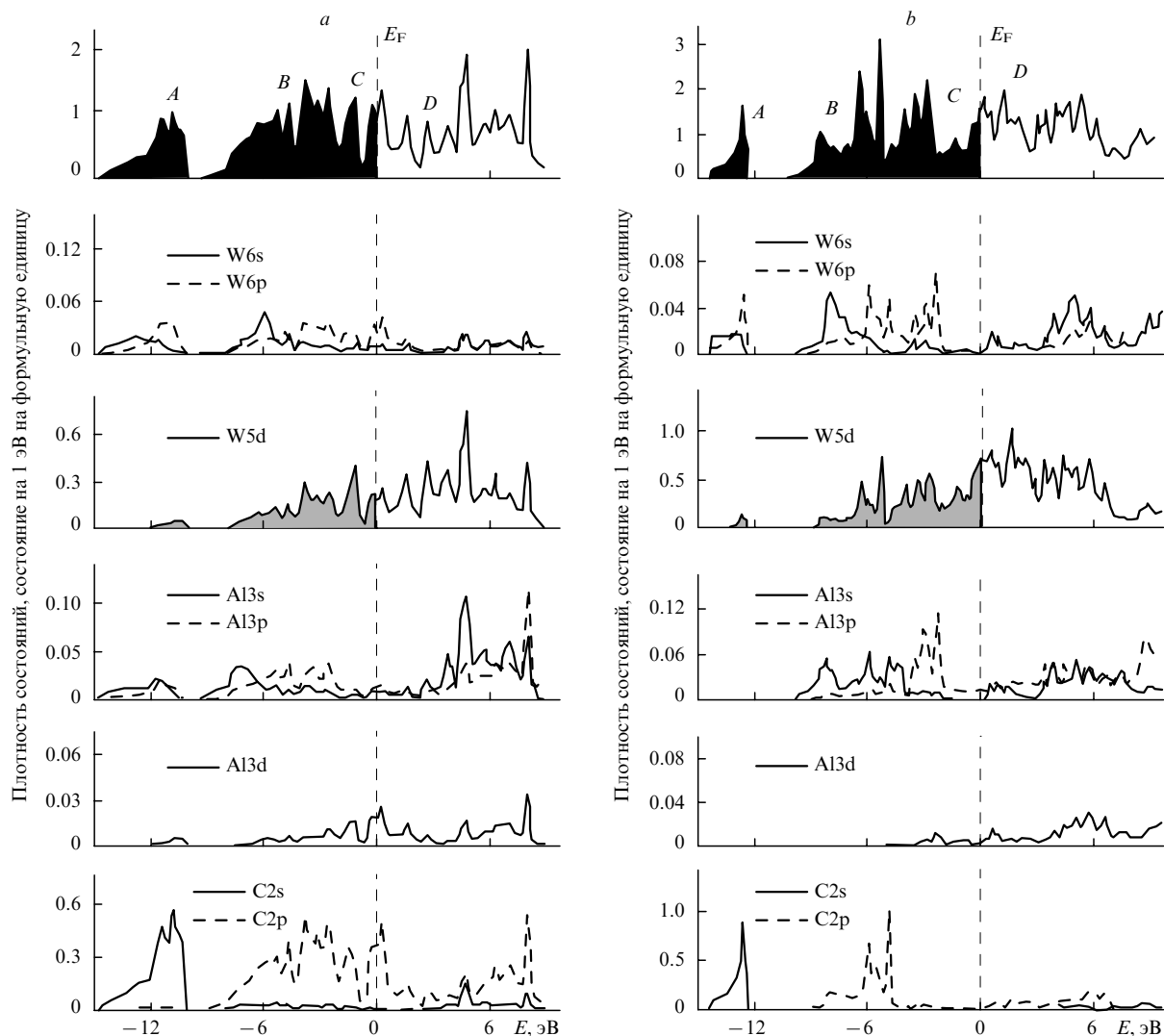
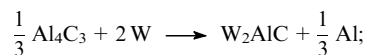
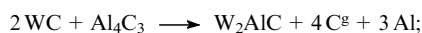


Рис. 17. Полные и парциальные плотности состояний твердого раствора состава $W_{0.5}Al_{0.5}C$ (a) и слоистой фазы W_2AlC (b).¹⁴³

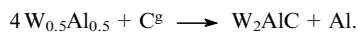
или



3) в реакции с участием обоих бинарных карбидов



4) в реакции с участием сплава $W_{0.5}Al_{0.5}$ и графита



Для указанных реакций соответствующие энергии формирования рассчитывали по уравнениям

$$E_{form}(W_2AlC) = E_{tot}(W_2AlC) - [2 E_{tot}(W) + E_{tot}(Al) + E_{tot}(C^g)],$$

$$E_{form}(W_2AlC) = [E_{tot}(W_2AlC) + E_{tot}(C^g)] - [2 E_{tot}(WC) + E_{tot}(Al)],$$

$$E_{form}(W_2AlC) = \left[E_{tot}(W_2AlC) + \frac{1}{3} E_{tot}(Al) \right] - \left[\frac{1}{3} E_{tot}(Al_4C_3) + 2 E_{tot}(W) \right],$$

$$E_{form}(W_2AlC) = [E_{tot}(W_2AlC) + 3 E_{tot}(Al) + 4 E_{tot}(C^g)] - [E_{tot}(Al_4C_3) + 2 E_{tot}(WC)],$$

$$E_{form}(W_2AlC) = [E_{tot}(W_2AlC) + E_{tot}(Al)] - [4 E_{tot}(W_{0.5}Al_{0.5}) + E_{tot}(C^g)].$$

где E_{tot} — полные энергии соответствующих кристаллических веществ: вольфрама, алюминия, графита и их соединений (бинарных карбидов и алюмокарбида). Аналогичные расчеты E_{form} выполнены также для WC , Al_4C_3 , $W_{0.5}Al_{0.5}$ и $W_{0.5}Al_{0.5}C$.

На основе анализа полученных данных (табл. 8) можно сделать следующие выводы. Для бинарных карбидов WC и Al_4C_3 , а также $W_{0.5}Al_{0.5}$ значения E_{form} отрицательны, т.е. эти фазы устойчивы. Для обоих алюмокарбидов во всех рассмотренных реакциях, напротив, $E_{form} \geq 0$; иными словами, эти фазы являются неустойчивыми и могут быть получены в неравновесных условиях. Естественно, что для более корректного моделирования условий синтеза $W_{0.5}Al_{0.5}C$ и W_2AlC нужно учитывать также влияние температуры и давления. Кроме того, величина E_{form} для каждого алюмокарбида существенно зависит от способа его получения.

Таблица 8. Энергии формирования WC, Al₄C₃, W_{0.5}Al_{0.5}C, W_{0.5}Al_{0.5}C и W₂AlC в различных модельных твердофазных реакциях их синтеза.¹⁴³

Реакция	E_{form} , эВ на атом
$\frac{1}{2}W + \frac{1}{2}Al + C^g \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}C$	+0.47
$WC + \frac{1}{2}Al \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}C + \frac{1}{2}W$	+0.64
$\frac{1}{3}Al_4C_3 + \frac{1}{2}W \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}C + \frac{5}{6}Al$	+0.55
$\frac{1}{2}WC + \frac{1}{2}Al_4C_3 \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}C + \frac{3}{4}Al + \frac{1}{2}C^g$	+0.67
$W_{0.5}Al_{0.5} + C^g \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}C$	+0.52
$2W + Al + C^g \rightarrow W_2AlC$	0.0
$2WC + Al \rightarrow W_2AlC + C^g$	+0.17
$\frac{1}{3}Al_4C_3 + 2W \rightarrow W_2AlC + \frac{1}{3}Al$	+0.04
$Al_4C_3 + 2WC \rightarrow W_2AlC + 4C^g + 3Al$	+0.29
$4W_{0.5}Al_{0.5} + C^g \rightarrow W_2AlC + Al$	+0.10
$W + C^g \rightarrow WC$	-0.17
$4Al + 3C^g \rightarrow Al_4C_3$	-0.07
$\frac{1}{2}W + \frac{1}{2}Al \rightarrow W_{0.5}Al_{0.5}$	-0.10

Например, наиболее энергетически выгодно получать алюмокарбид W_{0.5}Al_{0.5}C из простых веществ (вольфрама, алюминия, графита), когда E_{form} имеет минимальное положительное значение, а наименее выгодно — в реакции, в которой в качестве исходных реагентов взяты стабильные бинарные карбиды: WC и Al₄C₃. Значения E_{form} для реакций с участием одного из бинарных карбидов (WC или Al₄C₃), а также W_{0.5}Al_{0.5} имеют промежуточные значения. Данные результаты в целом соответствуют экспериментам,^{65–70} в которых твердые растворы W_xAl_yC_z со структурой WC синтезировали путем спекания порошков W, Al и графита (или графита и сплавов W–Al), но не бинарных карбидов WC и Al₄C₃.

Сходные выводы следуют из расчетов E_{form} для возможных модельных реакций синтеза наноламината W₂AlC (см. табл. 8), при этом для однотипных реакций $E_{\text{form}}(W_2AlC) < E_{\text{form}}(W_{0.5}Al_{0.5}C)$, что отражает высокую энергетическую стабильность слоистого алюмокарбида W₂AlC в сравнении с W_{0.5}Al_{0.5}C (см. выше). Кроме того, стабильность твердых растворов W_{1–x}Al_xC растет с уменьшением параметра x , т.е. с увеличением отношения W : Al.

Как отмечалось выше, образцы W_xAl_yC_z могут содержать значительное число вакансий в подрешетке атомов углерода ($z \geq 0.5$).⁷⁰ Результаты моделирования нестехиометрического алюмокарбида вольфрама (твердый раствор состава W_{0.5}Al_{0.5}C_{0.75}) дают основание полагать,¹⁴⁵ что наличие широкой области гомогенности в этих твердых растворах обусловлено стабилизирующим влиянием C-вакансий, введение которых в состав W_{1–x}Al_xC_y существенно уменьшает плотность состояний на уровне Ферми. Кроме того, анализ¹⁴⁵ возможных типов упорядочения углеродных вакансий показал, что «кластеризация» вакансий, которая может инициировать декомпозицию твердых растворов на отдельные фазы, энергетически невыгодна, и вакансиям предпочтительнее будет располагаться на максимальном удалении друг от друга.

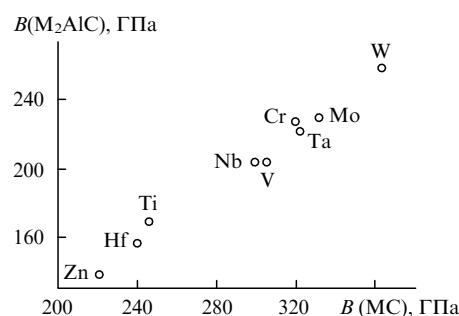


Рис. 18. Модули всестороннего сжатия наноламинатов M₂AlC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) в зависимости от величины B для монокарбидов (MC) соответствующих металлов.¹⁴⁷

Для наноламината W₂AlC и ряда родственных фаз M₂AlC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr и Mo) оценены модули всестороннего сжатия B^{146, 147} и сжимаемости при давлениях до 70 ГПа.¹³⁶ Согласно данным работ^{136, 146, 147}, с учетом степени взаимодействия между соседними слоями M₂C/Al все фазы M₂AlC можно разделить на две группы: к первой относятся так называемые слабосвязанные (M = Ti, Zr, Hf), а ко второй — сильносвязанные (все остальные d-металлы) фазы. Оказалось, что в ряду этих фаз W₂AlC обладает максимальным значением B (> 250 ГПа) и минимальной сжимаемостью (рис. 18). Это объясняют¹³⁶ максимально сильными связями M–C, M–Al (и минимальной анизотропией отдельных связей) для W₂AlC в сравнении с другими фазами M₂AlC.

Рассмотрен¹³⁷ ряд твердых растворов Nb_{2–x}W_xAlC (0 < x < 2). Согласно расчетам, легирование наноламината Nb₂AlC вольфрамом заметно (до 30%) увеличивает его модуль упругости. Вместе с тем следует учитывать, что введение атомов вольфрама в состав Nb₂AlC приводит к прогрессирующему уменьшению (по абсолютной величине) энергии формирования данного твердого раствора, и для «чистого» W₂AlC значение E_{form} становится положительным (относительно E_{form} исходных элементов), что указывает на метастабильность этой фазы.¹⁴⁴

4. Карбиды вольфрама, легированные d-металлами

В тройных системах W–M–C(N) (M — переходный металл) возможно образование как твердых растворов замещения W_xM_yC(N)_z, которые сохраняют структурный тип исходных бинарных фаз (см. обзор³³), так и упомянутых выше тройных фаз с индивидуальными химическим составом и структурой. В этом разделе обсудим данные по моделированию твердых растворов W_xM_yC(N)_z.

К настоящему времени в рамках вычислительных методов исследованы электронная структура и некоторые свойства WC при замещении 25% атомов W на Mo или Ti,^{148, 149} 12.5% атомов W на Cr, Co или Zr (см.⁹⁸) и 12.5% атомов W на 3d-металл (Sc, Ti, V, ..., Ni, Cu).¹⁵⁰

Так, сравнительный анализ энергетических состояний W_{0.75}Mo_{0.25}C (M = Ti, Mo) со структурами типа WC и NaCl показал,¹⁴⁸ что введение атомов титана в состав карбида вольфрама способствует стабилизации его кубической полиморфной модификации. Авторы статьи¹⁴⁹ наряду с расчетами характеристик электронного спектра для твердых растворов W_{0.875}Mo_{0.125}C (M = Cr, Co, Zr) оценили модули сжатия, которые оказались на ~6–12% ниже, чем для бинарного WC.

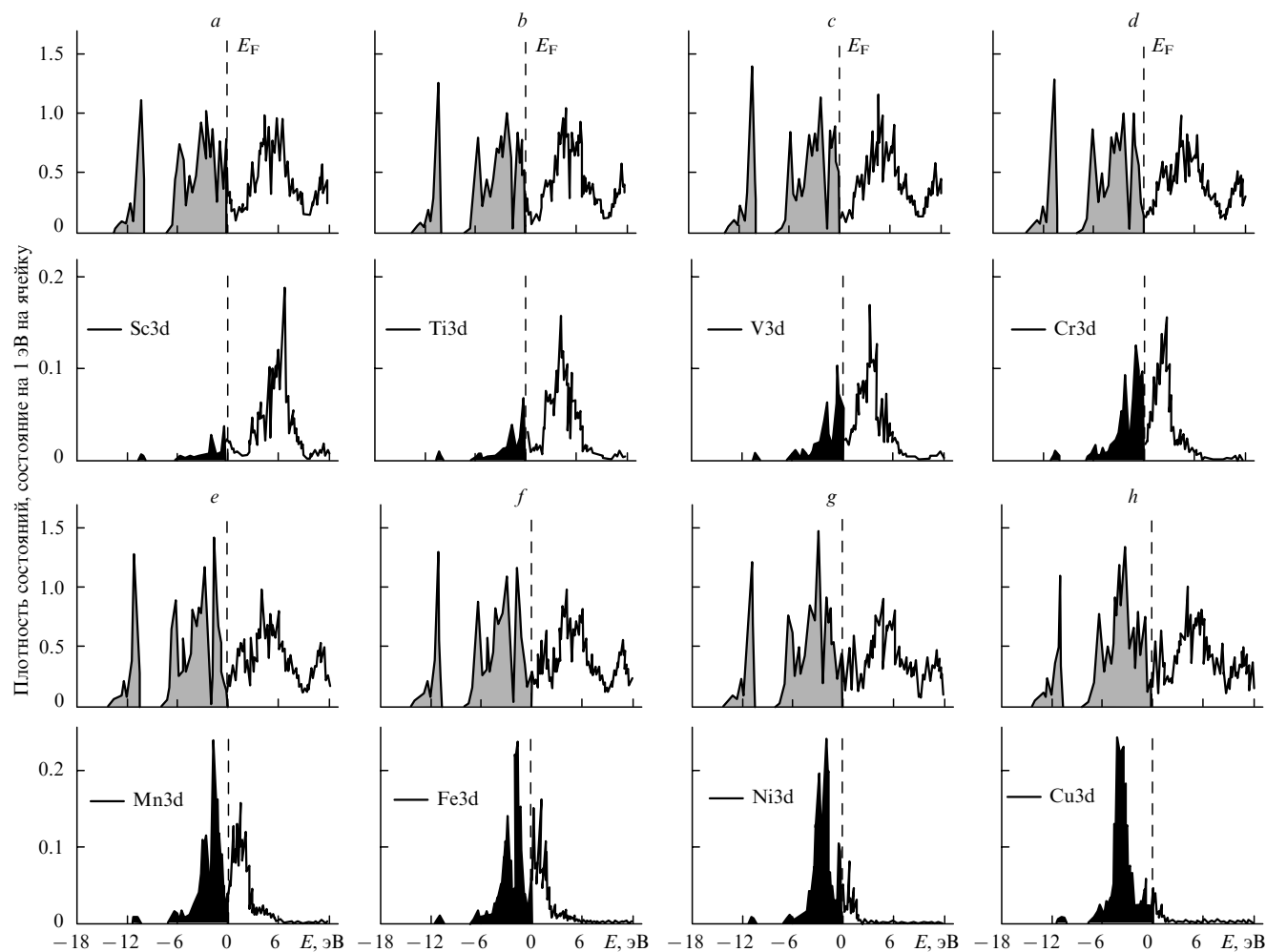


Рис. 19. Полные и частичные плотности состояний тройных немагнитных твердых растворов.¹⁵⁰
a — $W_{0.875}Sc_{0.125}C$, *b* — $W_{0.875}Ti_{0.125}C$, *c* — $W_{0.875}V_{0.125}C$, *d* — $W_{0.875}Cr_{0.125}C$, *e* — $W_{0.875}Mn_{0.125}C$, *f* — $W_{0.875}Fe_{0.125}C$, *g* — $W_{0.875}Ni_{0.125}C$,
h — $W_{0.875}Cu_{0.125}C$.

Рассмотрены¹⁵⁰ общие тенденции изменения электронного спектра WC при замещении части атомов вольфрама на атомы 3d-металлов ($M = Sc, Ti, V, \dots, Ni$ и Cu). Изученные составы $W_{0.875}M_{0.125}C$ (за исключением $W_{0.875}Co_{0.125}C$) — немагнитные системы. Электронная структура $W_{0.875}M_{0.125}C$ (рис. 19) в целом подобна таковой монокарбида вольфрама (см. раздел II); а основные особенности распределения

состояний в твердых растворах определяются положением (и степенью заполнения) валентных 3d-состояний металла M . При этом при переходе от Sc к Cu наблюдаются смещение M3d-состояний вглубь общей валентной зоны $W_{0.875}M_{0.125}C$ и увеличение заполнения этих состояний. Концентрация валентных электронов для твердых растворов увеличивается от 9.625 для $W_{0.875}Sc_{0.125}C$ до 10.625 е на формульную

Таблица 9. Значения полных и частичных плотностей состояний на уровне Ферми, коэффициентов низкотемпературной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули для немагнитных твердых растворов $W_{0.875}M_{0.125}C$ и h-WC.¹⁵⁰

Система	$N_{tot}(E_F)$	$N^{W5d}(E_F)$	$N^{C2p}(E_F)$	$N^{M3d}(E_F)$	γ , мДж · К ⁻² · моль ⁻¹	χ , 10 ⁻⁴ эме · моль ⁻¹
состояние на 1 эВ на формульную единицу						
$W_{0.875}Sc_{0.125}C$	0.701	0.215	0.108	0.033	1.66	0.22
$W_{0.875}Ti_{0.125}C$	0.882	0.264	0.115	0.085	2.09	0.27
$W_{0.875}V_{0.125}C$	0.479	0.126	0.066	0.060	1.13	0.15
$W_{0.875}Cr_{0.125}C$	0.294	0.090	0.039	0.043	0.70	0.09
$W_{0.875}Mn_{0.125}C$	0.428	0.176	0.020	0.096	1.01	0.13
$W_{0.875}Fe_{0.125}C$	0.625	0.216	0.049	0.179	1.48	0.19
$W_{0.875}Ni_{0.125}C$	0.362	0.110	0.069	0.058	0.86	0.11
$W_{0.875}Cu_{0.125}C$	0.540	0.171	0.101	0.050	1.28	0.17
h-WC	0.228	0.099	0.029	—	0.54	0.07

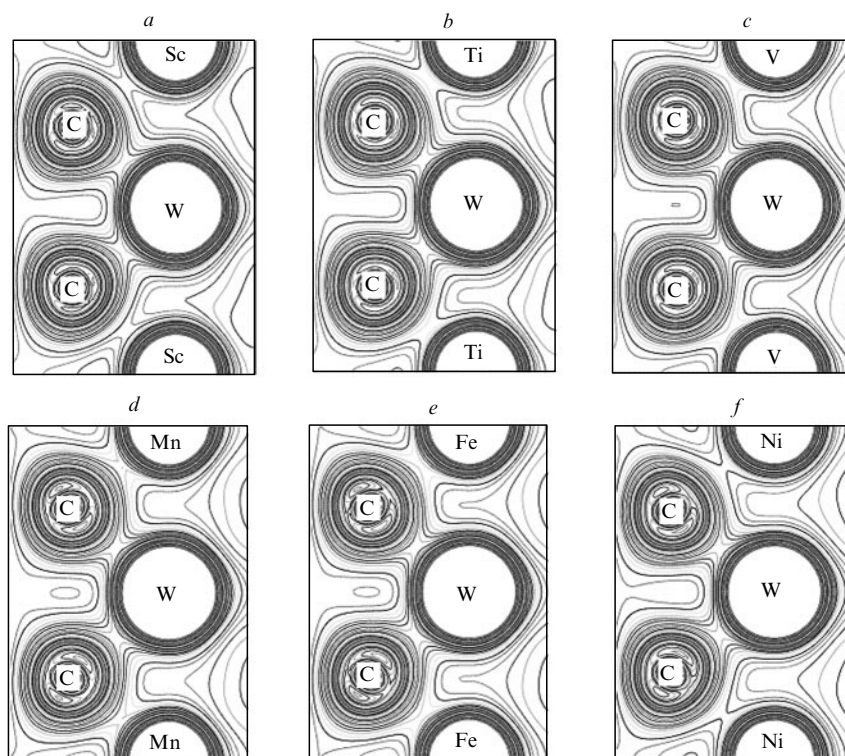


Рис. 20. Распределение зарядовой плотности валентных состояний для тройных немагнитных твердых растворов $W_{0.875}Sc_{0.125}C$ (a), $W_{0.875}Ti_{0.125}C$ (b), $W_{0.875}V_{0.125}C$ (c), $W_{0.875}Mn_{0.125}C$ (d), $W_{0.875}Fe_{0.125}C$ (e) и $W_{0.875}Ni_{0.125}C$ (f).¹⁵⁰ Интервал между изоэлектронными контурами $0.05 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

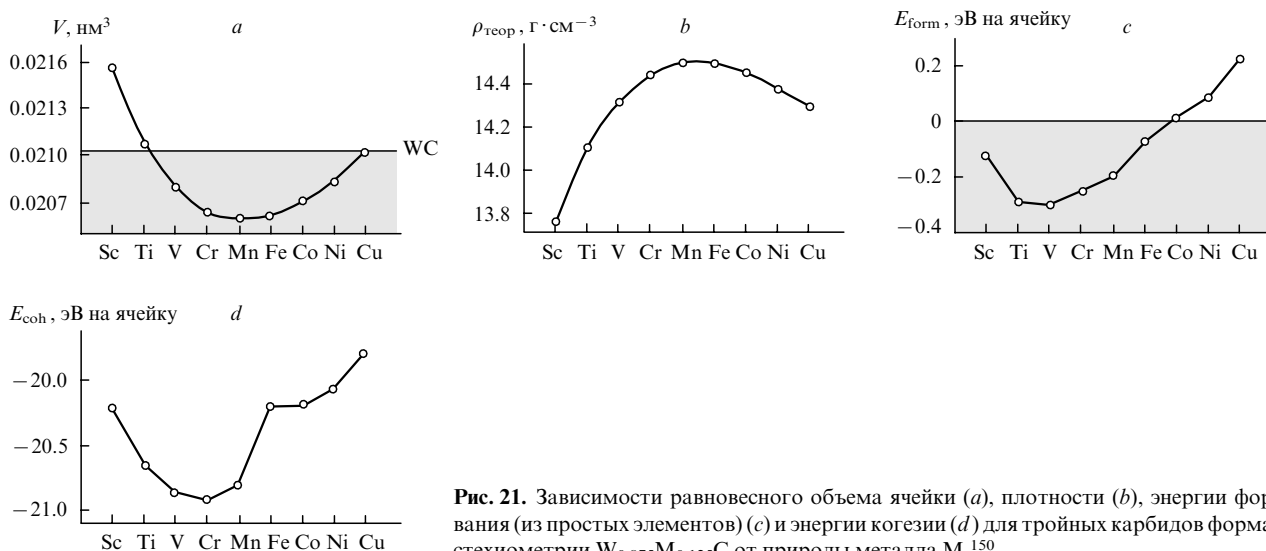


Рис. 21. Зависимости равновесного объема ячейки (a), плотности (b), энергии формирования (из простых элементов) (c) и энергии когезии (d) для тройных карбидов формальной стехиометрии $W_{0.875}M_{0.125}C$ от природы металла M.¹⁵⁰

единицу для $W_{0.875}Cu_{0.125}C$. В результате уровень Ферми смещается с вершины гибридной зоны ($W5d + M3d + C2p$) в локальный минимум плотности состояний (см. рис. 19). Обращает на себя внимание монотонное изменение плотности состояний вблизи E_F (табл. 9). При переходе от Sc к Cu минимальным значением $N(E_F)$ обладает $W_{0.875}Cr_{0.125}C$, образующийся при изоэлектронном замещении $W \rightarrow Cr$. Основной вклад в область вблизи E_F вносят состояния $W5d$, $M3d$ и $C2p$, причем состав $N(E_F)$ заметно меняется в зависимости от типа 3d-примеси.

Эволюцию межатомных взаимодействий в твердых растворах $W_{0.875}M_{0.125}C$ при переходе от Sc к Cu иллюстрируют карты зарядовой плотности валентных состояний (рис. 20). Наиболее сильные гибридные M—C-связи реализуются¹⁵⁰ для твердых растворов с примесными атомами середины 3d-ряда (V, Cr, Mn), в то время как для $M = Sc, Ni, Cu$ наблюдается их заметное ослабление, что косвенно указывает на большую нестабильность последних и соответствует оценкам энергий формирования и энергий когезии (рис. 21). Анализ этих результатов показал следующее:

— для всех исследованных твердых растворов $|E_{\text{form}}(\text{W}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{C})| < |E_{\text{form}}(\text{WC})|$, что указывает на большую энергетическую стабильность монокарбида вольфрама, т.е. введение любого примесного 3d-атома приводит к частичной дестабилизации исходного монокарбида вольфрама;

— для твердых растворов с металлами начала 3d-ряда $E_{\text{form}} < 0$, в то время как значения E_{form} составов с металлами конца ряда — положительные, следовательно, эти твердые растворы нестабильны;

— для твердых растворов $\text{W}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{C}$ значение E_{form} близко к нулю, а наиболее стабильным является $\text{W}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{C}$ с замещением атома W на V.

Разумеется, для более корректного сравнения данных работы¹⁵⁰ с результатами экспериментов нужно принимать во внимание влияние давления и температуры.

Обратим внимание, что как энергетические величины (E_{form} , E_{coh}), так и рассчитанные¹⁵⁰ равновесные объемы ячейки (V) и плотность ($\rho_{\text{теор}}$) в ряду примесей Sc—Cu меняются немонотонно. Наконец, расчеты¹⁵⁰ указывают, что введение в состав WC атомов кобальта приведет к возникновению на последних локальных магнитных моментов (0.84 μ_B) — за счет спиновой поляризации Co3d-состояний, тогда как индуцированные магнитные моменты ближайших атомов W и C очень малы (<0.01 μ_B). Для $\text{W}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{C}$ плотность состояний на уровне Ферми для состояний со спинами «вверх» и «вниз» различаются в ~2 раза и составляют 0.200 и 0.389 состояний на 1 эВ на формульную единицу соответственно.

5. Тройные перовскитоподобные карбиды и нитриды вольфрама

Среди тройных вольфрамсодержащих карбидов и нитридов, которые имеют собственные кристаллические структуры, химический состав и свойства, известна¹⁵¹ группа кубических фаз с перовскитоподобной структурой. К ним принадлежат тройной карбид W_3NiC , нитрид W_3NiN , который получен при разложении метастабильного $\text{Ni}_2\text{W}_3\text{N}$,¹⁵² а также предсказанные¹⁵¹ перовскитоподобные фазы Co_3WC и Rh_3WC .

Выполнен¹⁵³ теоретический расчет электронных, энергетических, магнитных и механических характеристик Co_3WC , Rh_3WC , Ir_3WC , W_3NiN , и W_3NiC . Можно проследить изменения указанных параметров вольфрамсодержащих перовскитоподобных фаз в зависимости, во-первых, от типа переходного металла (т.е. W_3CoC в сравнении с W_3NiC); во-вторых, типа р-элемента (C или N, т.е. W_3NiC в сравнении с W_3NiN); в-третьих, от отношения W : M (W : M = 3 или M : W = 3, т.е. W_3NiC в сравнении с Co_3WC).

Некоторые из полученных¹⁵³ параметров приведены в табл. 10. Видно, что объемы элементарных ячеек перовскитов уменьшаются в последовательности

$$V(\text{Ir}_3\text{WC}) > V(\text{W}_3\text{NiC}) > V(\text{W}_3\text{NiN}) > V(\text{Rh}_3\text{WC}) > V(\text{Co}_3\text{WC}),$$

плотность этих фаз растет в ряду

$$\text{Co}_3\text{WC} < \text{Rh}_3\text{WC} < \text{W}_3\text{NiC} < \text{W}_3\text{NiN} < \text{Ir}_3\text{WC}.$$

Все независимые коэффициенты упругости перовскитов (C_{11} , C_{12} , C_{44}) положительны и удовлетворяют критерию механической стабильности кристаллов

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

Таблица 10. Оптимизированные структурные параметры решетки и энергетические, магнитные и механические характеристики перовскитоподобных вольфрамсодержащих фаз.¹⁵³

Параметр	W_3NiC	W_3NiN	Co_3WC	Rh_3WC	Ir_3WC
a , нм	0.4092	0.4064	0.3808	0.4060	0.4095
V , нм ³	0.0685	0.0671	0.0552	0.0669	0.0687
$\rho_{\text{теор}}$, г·см ⁻³	15.077	15.447	11.250	12.519	18.687
$-E_{\text{coh}}$, эВ на формульную единицу	49.10	49.54	36.20	40.01	46.48
$-E_{\text{form}}$, эВ на формульную единицу	1.33	—	1.25	0.98	2.36
C_{11} , ГПа	498	606	437	387	355
C_{12} , ГПа	159	143	167	191	207
C_{44} , ГПа	106	78	87	51	17
B , ГПа	272	297	257	256	256
G , ГПа	131	139	106	70	40
$N^{\text{Wsd}}(E_F)^a$	1.521	1.236	0.612 0.061	0.517 0.288	1.176 0.526
$N^{\text{Md}}(E_F)^a$	0.690	0.649	0.972 2.145	1.147 0.563	1.759 0.669
$N(E_F)^a$	3.908	3.228	2.398 2.460	2.557 1.494	4.603 2.202
γ , мДж·К ⁻² ·моль ⁻¹	9.26	7.65	—	—	—
χ , 10 ⁻⁴ эме·моль ⁻¹	1.20	0.99	—	—	—

Примечание. Для магнитных фаз приведены плотности состояний со спином «вверх» (числа над чертой) и «вниз» (числа под чертой).

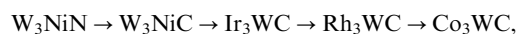
^a Размерность — состояние на 1 эВ на формульную единицу.

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

$$C_{44} > 0.$$

Модули сжатия достаточно близки (находятся в интервале ~256–297 ГПа) и заметно меньше, чем для бинарных карбидов вольфрама: $B \approx 384$ ГПа для h-WC и $B \approx 363$ ГПа для c-WC.⁸⁵ Для всех антиперовскитных фаз $B > G$; это означает, что параметром, ограничивающим стабильность этих кристаллов, является модуль сдвига. Кроме того, рассчитанные параметры упругости позволяют оценить так называемый критерий Пуга⁹⁷ ($P = G/B$) и давление Коши⁸⁸ ($CP = C_{12} - C_{44}$). Для всех антиперовскитов $CP > 0$, а $G/B < 0.5$, т.е. эти фазы, согласно известным правилам,^{88,97,154,155} относятся к пластичным материалам с металлотоподобным типом связи.

Для оценки энергетической стабильности всех перовскитоподобных фаз определяли их энергии когезии, а для карбидных систем были рассчитаны и энергии формирования карбидных фаз относительно металлов W, Ni, Co, Rh, Ir, а также графита. Получено, что E_{coh} уменьшаются при переходах



при этом по абсолютной величине все энергии когезии для тройных фаз меньше, чем E_{coh} для WC. Интересно, что для тройных фаз

$$E_{\text{coh}}(\text{W}_3\text{NiN}) < E_{\text{coh}}(\text{W}_3\text{NiC}),$$

а для бинарных⁸⁵

$$E_{\text{coh}}(\text{WC}) < E_{\text{coh}}(\text{WN}).$$

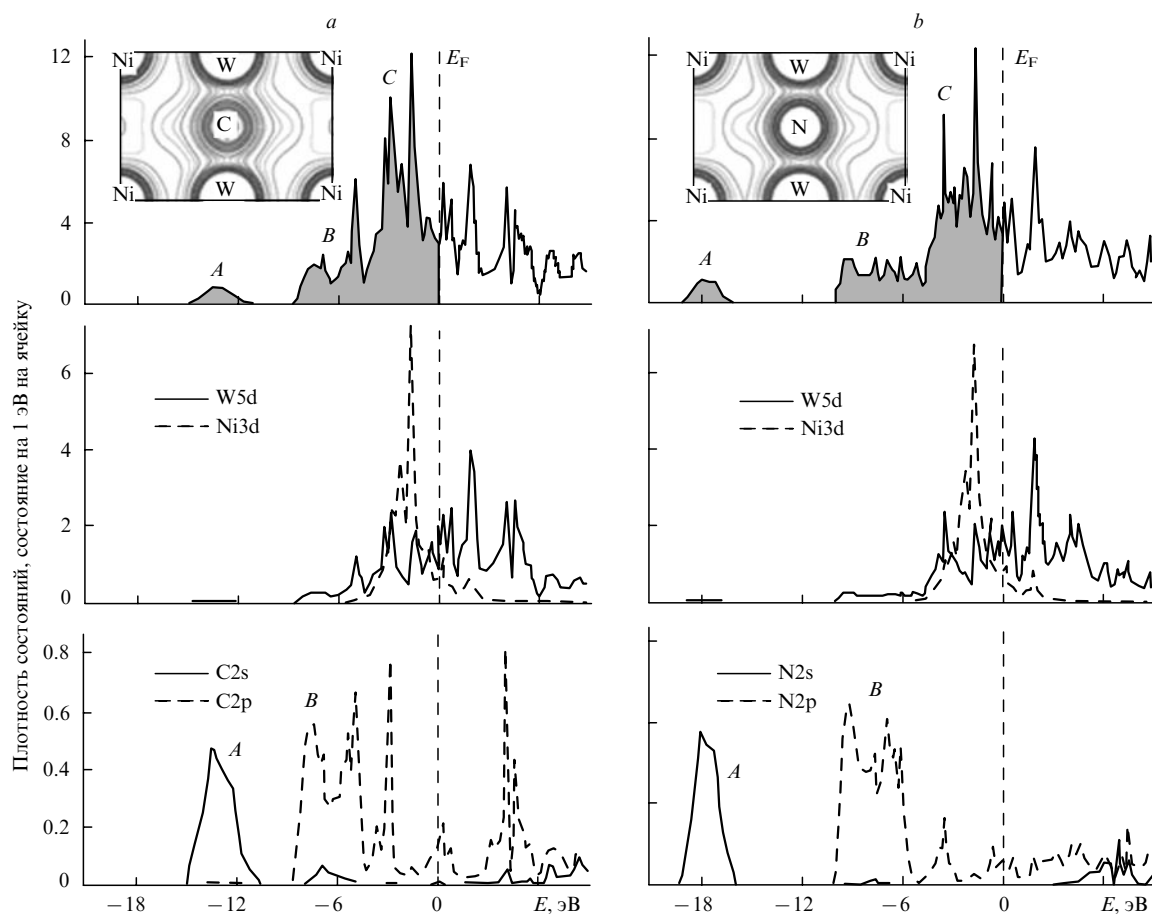


Рис. 22. Полные и парциальные плотности состояний немагнитных перовскитоподобных фаз W_3NiC (a) и W_3NiN (b).¹⁵³ На вставках изображены карты зарядовой плотности валентных состояний в плоскости (110). Интервал между изоэлектронными контурами $0.05 e \cdot \text{\AA}^{-3}$.

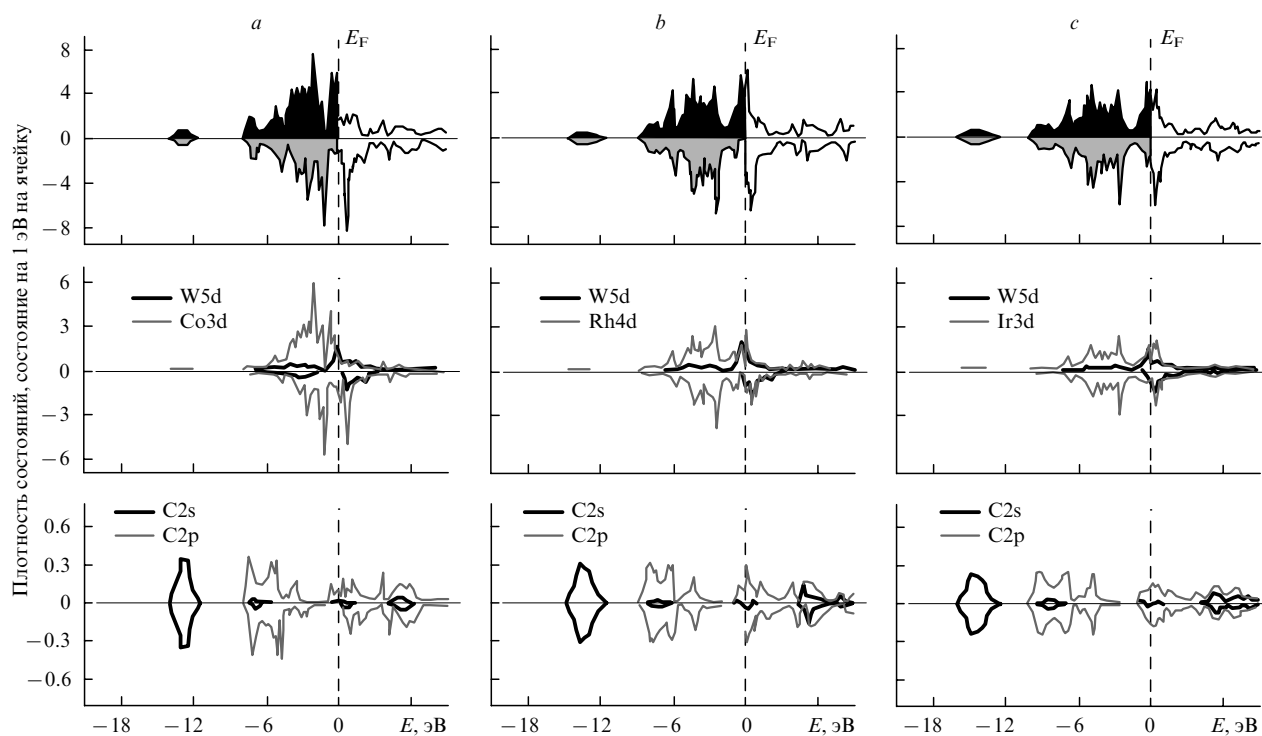


Рис. 23. Полные и парциальные плотности электронных состояний для магнитных перовскитоподобных фаз Co_3WC (a), Rh_3WC (b) и Ir_3WC (c).

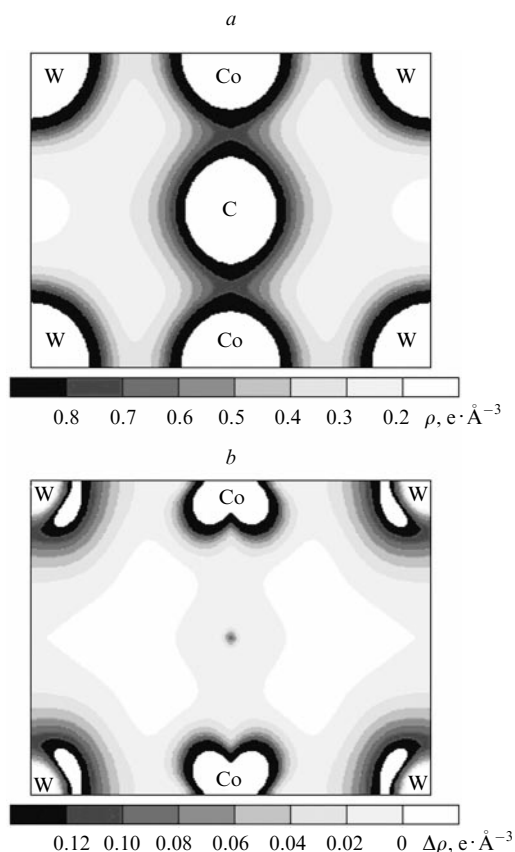


Рис. 24. Карты зарядовой плотности валентных состояний (a) и разностной спиновой плотности ($\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) (b) для антиперовскита Co_3WC в плоскости (110).¹⁵³

Это может быть обусловлено¹⁵³ усилением металлического характера связи Ni—W с уменьшением расстояния между атомами Ni и W при переходе от W_3NiC к W_3NiN . Энергии формирования тройных карбидов положительны, т.е. эти фазы по отношению к механической смеси простых реагентов метастабильны.

Расчеты электронной структуры показали, что W_3NiC и W_3NiN — немагнитные фазы. Валентная зона W_3NiC содержит три основных полосы (пики A, B, C, рис. 22), где низкоэнергетическая полоса A образована C(N)2s -состояниями и отделена от следующей полосы B, сформированной в основном C(N)2p -состояниями (с примешиванием W5d- и Ni3d-состояний), щелью шириной ~ 1.8 эВ. Третья полоса C (вблизи E_F) преимущественно занята W5d- и Ni3d-состояниями.

Межатомные взаимодействия в W_3NiC и W_3NiN достаточно сложны и включают металлическую компоненту (за счет делокализованных W5d- и Ni3d-состояний) — полосу C; ионную составляющую, которая определяется переносом зарядовой плотности с атомов переходного металла на атомы углерода (азота). Ковалентная связь сформирована перекрывающимися C(N)2p - и W5d-состояниями, что хорошо прослеживается на картах зарядовой плотности (см. рис. 22). На этих же картах видно ослабление ковалентных связей металл—неметалл при переходе от W_3NiC к W_3NiN .

В отличие от W_3NiC и W_3NiN , основное состояние фаз Co_3WC , Rh_3WC и Ir_3WC — магнитное (рис. 23). Появление

Таблица 11. Полные (на ячейку) и атомные магнитные моменты (μ_B) для антиперовскитов Co_3WC , Rh_3WC , Ir_3WC .¹⁵³

Фаза	μ_{tot}	μ^W	$\mu^{\text{Co, Rh, Ir}}$	μ^C
Co_3WC	4.10	0.46	1.10	0.01
Rh_3WC	2.81	1.23	0.18	0.10
Ir_3WC	1.50	0.69	0.08	0.02

магнетизма связано со спиновой поляризацией обеих металлических подрешеток (Co, Rh или Ir и вольфрама), соответствующие атомные магнитные моменты приведены в табл. 11. Видно, что в ряду $\text{Co}_3\text{WC} \rightarrow \text{Rh}_3\text{WC} \rightarrow \text{Ir}_3\text{WC}$ полные магнитные моменты (в расчете на ячейку) заметно понижаются. Кроме того, для Co_3WC основной вклад в полный магнитный момент дают атомные моменты кобальта (рис. 24). Для Rh_3WC и Ir_3WC ситуация обратная: намагниченность этих фаз определяется прежде всего магнитными моментами атомов подрешетки вольфрама (см. табл. 11).

6. Вольфрамсодержащие η -фазы

Среди тройных вольфрамсодержащих карбидов известна группа η -фаз, которые образуются в композитах в области между зернами WC и переходными металлами (М) или их сплавами. В качестве так называемых вторичных фаз они существенно влияют на свойства (например, механические) этих вольфрамсодержащих материалов,^{156–163} подобно тому как фазы Cr_7C_3 , цементит (Fe_3C) или Fe_2B влияют на характеристики углеродистых или Fe—В-сталей и чугунов.^{164–167}

Опубликованы сведения³³ о вольфрамсодержащих η -фазах с различным отношением М:W (например, $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ или $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$), среди которых наиболее известны η -карбиды со стехиометрией М:W = 1, а именно $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$.^{156–163, 168–174} Предложены методы синтеза η -фаз, например механохимический, из соответствующих бинарных карбидов.^{168–170} Для ряда η -карбидов обнаружены интересные свойства. Так, модуль сжатия для $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ составляет 462 ГПа,¹⁷⁵ т.е. оказывается выше, чем В для алмаза (~ 444 ГПа) и h-WC (~ 421 ГПа); $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ имеют достаточно высокую микротвердость ($H_V \approx 15.6$ ГПа).¹⁷⁰

Согласно имеющимся кристаллографическим данным,^{3, 176–178} η -карбиды обладают кубической структурой (пространственная группа $Fd\bar{3}m$); $Z = 16$ (для $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$) и $Z = 8$ (для $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$). В решетках $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$ атомы вольфрама расположены в позиции 48f, атомы М занимают две неэквивалентные позиции 32e (M_1) и 16d (M_2), а атомы углерода — 16c (для $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$) или 8a (для $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$) (рис. 25).

Недавно выполнены первые работы^{179–181} по детальному изучению электронной структуры, межатомных взаимодействий и ряда структурных, механических, когезионных и магнитных характеристик η -карбидов $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ (М = Fe, Co, Ni) и $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$ (М = Fe, Co) с использованием вычислительных *ab initio* методов. Полученные структурные данные (табл. 12), в частности, показывают, что

$$a(\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}) > a(\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}),$$

$$a(\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}) > a(\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}).$$

Теоретическая плотность уменьшается в ряду

$$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C} > \text{Fe}_6\text{W}_6\text{C} > \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} > \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C},$$

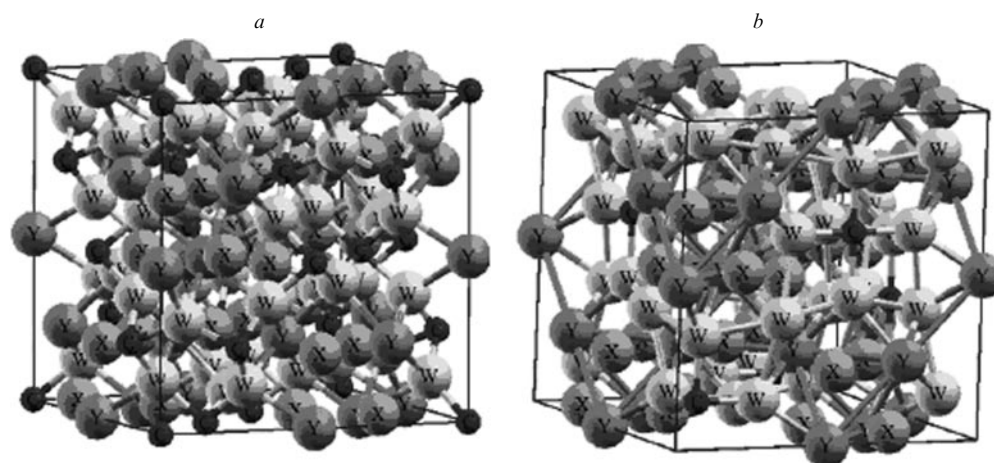


Рис. 25. Фрагменты кристаллических структур M_3W_3C (a) и M_6W_6C (b) ($M = Co, Fe$). X и Y — два типа неэквивалентных атомов 3d-металла, располагающихся в позициях 32e и 16d.

т.е. Со-содержащие фазы имеют большую плотность, чем Fe-содержащие фазы (с одинаковым отношением $(W, M):C$).¹⁸⁰ Кроме того, $\rho_{\text{теор}}(M_6W_6C) > \rho_{\text{теор}}(M_3W_3C)$, т.е. более плотными являются фазы с меньшим содержанием углерода. В то же время $\rho_{\text{теор}}$ всех тройных карбидов M_3W_3C , M_6W_6C меньше теоретической плотности h-WC, составляющей $\sim 15.40 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Оценки¹⁸¹ модулей сжатия и сдвига для фаз M_3W_3C показали, что эти параметры уменьшаются (см. табл. 12) в ряду



С учетом известных корреляций между модулями B и G и твердостью сделан вывод,¹⁸¹ что среди фаз M_3W_3C наиболее твердой будет Fe_3W_3C . Эта же фаза демонстрирует минимальную сжимаемость, уступающую лишь алмазу (рис. 26).

По абсолютной величине значения энергии формирования фаз M_3W_3C (рассчитанные относительно соответствующих металлов и графита) уменьшаются в ряду¹⁸¹

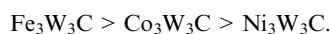


Таблица 12. Параметры решетки, теоретическая плотность, модули всестороннего сжатия и сдвига для кубических η -карбидов M_3W_3C и M_6W_6C ($M = Fe, Co, Ni$).

η -Карбид	a , нм	$\rho_{\text{теор}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	B , ГПа	G , ГПа	Ссылки
Fe_3W_3C	1.1032	14.464	—	—	180
	1.1087	—	—	—	117
	1.084	—	371.2	182.2	181
Co_3W_3C	1.1023	14.685	—	—	180
	1.1112	—	—	—	176
	1.088	—	351.1	158.1	181
Ni_3W_3C	1.17	—	—	—	182
	1.090	—	331.2	143.3	181
Fe_6W_6C	1.0900	14.873	—	—	180
	1.090	—	—	—	178
Co_6W_6C	1.0877	15.163	—	—	180
	1.0897	—	—	—	176

Согласно расчетам E_{form} η -карбидов M_3W_3C и M_6W_6C ,¹⁸⁰ наиболее стабильным является Fe_6W_6C , а наименее — Co_3W_3C . В то же время все η -фазы менее стабильны, чем h-WC, что хорошо отражает экспериментальную ситуацию, когда при спекании смеси простых реагентов в тройных системах $(Fe, Co) - W - C$ получены первоначальные продукты, содержащие в основном WC и $Fe(Co)$, и лишь после проведения последующего активационного процесса (помола, нагрева и т.д.) наблюдается образование η -карбидов как промежуточных фаз.^{157, 160, 183, 184} Авторами работы¹⁸⁰ предпринята попытка оценить энергии формирования η -карбидов в реакциях с участием h-WC и наиболее стабильной фазы субкарбида вольфрама (ϵ - W_2C). Получено, что энергетически более выгодно образование η -карбидов в реакциях с участием ϵ - W_2C в отличие от реакций с участием h-WC, для которых $E_{\text{form}} > 0$.

Анализ магнитных и электронных свойств η -фаз показал,¹⁸⁰ что основное состояние Co_3W_3C , Co_6W_6C является немагнитным, в то время как Fe-содержащих карбидов — в основном ферромагнитное. Однако энергетический выигрыш последнего (в сравнении с немагнитным) невелик и

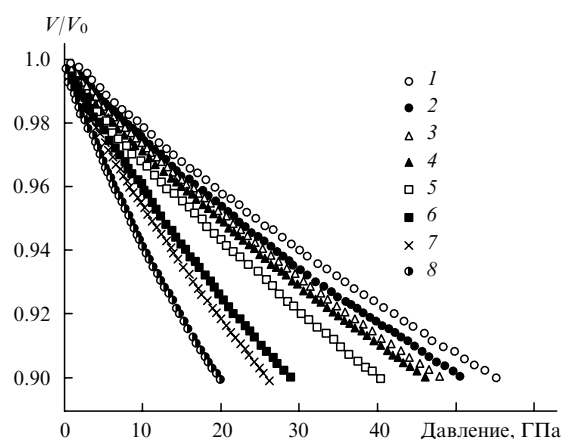


Рис. 26. Сжимаемость фаз M_3W_3C ($M = Fe, Co, Ni$) и ряда иных материалов.¹⁸¹ 1 — алмаз, 2 — Fe_3W_3C , 3 — Co_3W_3C , 4 — Ni_3W_3C , 5 — Fe_3C , 6 — Cr_3C_2 , 7 — Fe_2B , 8 — Cu.

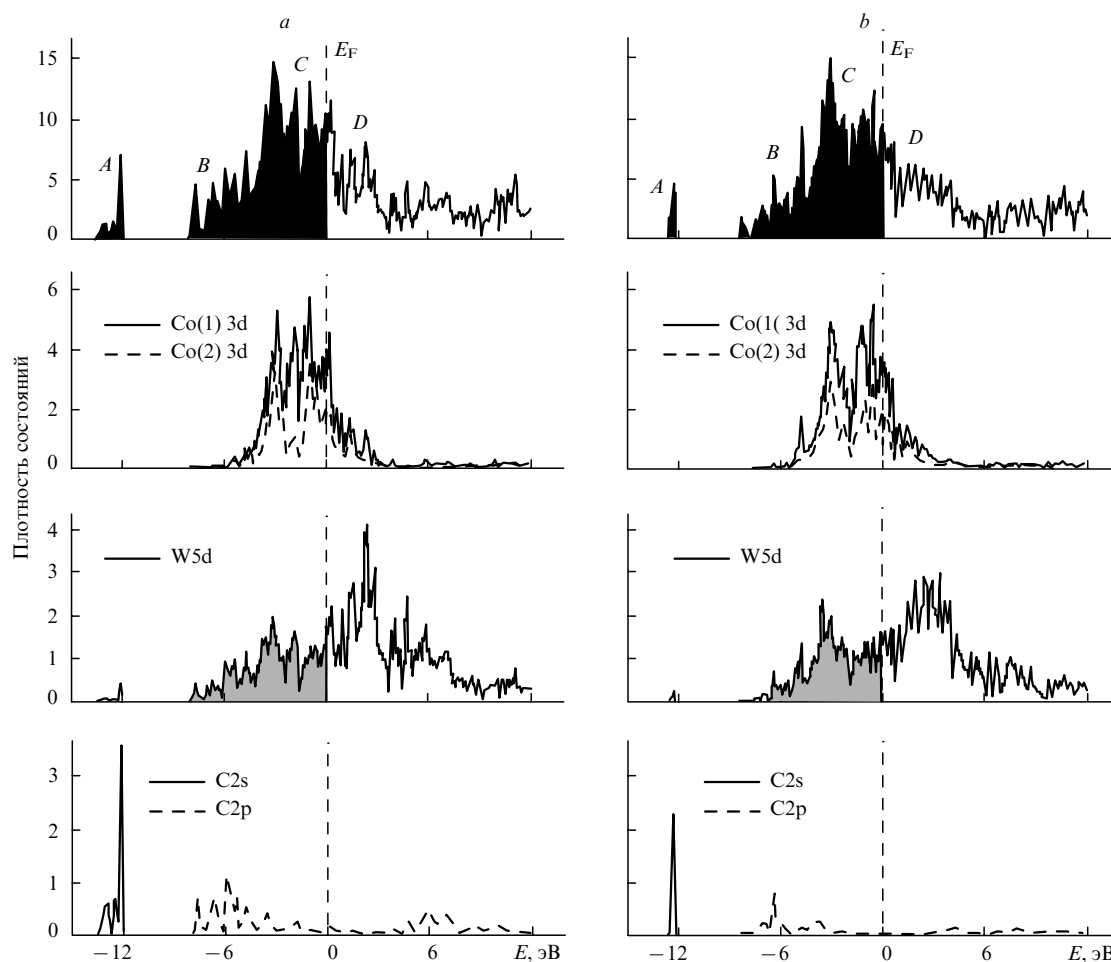


Рис. 27. Полные и парциальные плотности состояний тройных η -карбидов $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (a) и $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (b).¹⁸⁰

составляет ~ 0.001 эВ на атом для $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и 0.002 эВ на атом для $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$.

Полные и парциальные плотности состояний немагнитных $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ приведены на рис. 27. Их спектры имеют ряд общих особенностей. Так, в обоих карбидах низкоэнергетическая полоса (пик A) составлена $\text{C}2s$ -состояниями. Занятые $(\text{W} + \text{Co})d$ -зоны локализируются в области от -8.2 эВ до E_F (для $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) и от -8.4 эВ до E_F (для $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$); эти состояния отделяются от $\text{C}2s$ -состояний запрещенной щелью шириной ~ 3.6 и 3.7 эВ соответственно. Подчеркнем, что ширина $\text{Co}3d$ -зоны много меньше, чем перекрывающейся с ней $\text{W}5d$ -зоны. В результате дно валентной полосы (пик B) образовано $\text{W}5d$ -состояниями, которые перекрываются с $\text{C}2p$ -состояниями и формируют ковалентные связи $\text{W}-\text{C}$. Перекрывание состояний $\text{Co}3d-\text{C}2p$ выражено значительно слабее. Верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости (пики C и D) имеют смешанный $(\text{W} + \text{Co})d$ -характер, в области которых расположен уровень Ферми. Величины $N(E_F)$ уменьшаются (в немагнитном состоянии) в ряду

$$\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C} > \text{Fe}_3\text{W}_3\text{C} > \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} > \text{Co}_3\text{W}_3\text{C},$$

т.е. Fe-содержащие фазы в немагнитном состоянии имеют большие значения $N(E_F)$, чем Co-содержащие. Это каче-

ственно объясняет немагнитное состояние Co-содержащих η -карбидов. При переходе от $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ к $\text{M}_6\text{W}_6\text{C}$, т.е. с уменьшением концентрации атомов углерода, значение $N(E_F)$ возрастает. Анализ «орбитального состава» $N(E_F)$ показал,¹⁸⁰ что сравнимый вклад в область вблизи E_F дают состояния $\text{W}5d$ и $(\text{Co}, \text{Fe})3d$, в то время как вклад $\text{C}2p$ -состояний незначителен. Для ферромагнитных карбидов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ наблюдается спиновое расщепление $\text{Fe}3d$ -состояний. Магнитные моменты на атомах железа варьируются (в зависимости от типа позиций) от 0.10 до $0.75 \mu_B$; индуцированные магнитные моменты на атомах вольфрама и углерода очень малы.

Как и в других рассмотренных вольфрамсодержащих фазах, химическая связь в η -карбидах носит комбинированный характер.^{180, 181} Ковалентные связи образованы гибридованными $\text{W}5d-\text{C}2p$ -орбиталями, ионные связи возникают за счет частичного смещения электронной плотности от атомов металлов к атомам углерода. Металлическая составляющая обусловлена смешиванием делокализованных d -состояний атомов вольфрама и $3d$ -металлов, входящих в состав η -фаз. Заселенности отдельных (парных) связей (n , e) в этих материалах сравнимы по величине. Например, для $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$: $n(\text{W}-\text{C}) = 0.35$, $n(\text{Fe}-\text{W}) = 0.23$, $n(\text{W}-\text{W}) = 0.13$ и $n(\text{Fe}-\text{Fe}) = 0.10$.¹⁸¹

V. Заключение

Подводя предварительные итоги, можно заключить, что в последний период с использованием вычислительных методов *ab initio* квантовой химии и компьютерного материаловедения достигнут значительный прогресс в интерпретации и прогнозе многих свойств вольфрамсодержащих соединений.

В отличие от раннего этапа (1970–1990-е годы), когда рассматривались в основном электронные спектры простейших высокосимметричных идеальных кристаллов (WC и WN), на современном этапе теоретически исследуются гораздо более сложные системы (твердые растворы переменного состава, достаточно сложные по структуре и составу тройные фазы, например η -карбиды и т.д.), для которых, наряду с параметрами электронных спектров, выполняется микроскопический анализ (и прогноз) достаточно широкого набора физико-химических свойств: структурных, когезионных, механических, магнитных и ряда иных, что важно для развития фундаментальных основ материаловедения вольфрамсодержащих систем.

Вместе с тем большое число вопросов, касающихся теоретического материаловедения этих систем, остаются открытыми. К ним, на наш взгляд, следует отнести проблему влияния решеточных дефектов на физико-химические свойства этих материалов, последовательное изучение особенностей их поверхностных состояний, а также интерфейсов для гетерогенных систем с участием карбидов и нитридов вольфрама. Пока имеются лишь единичные работы, посвященные теоретическому описанию влияния на свойства WC вакансий по подрешеткам атомов вольфрама и углерода,^{82, 83} обсуждению особенностей электронных состояний поверхности монокарбида WC,^{74, 99} а также границ раздела межфазных областей композитов WC/Co,^{183, 184} WC/HfO₂,¹⁸⁵ WC/Al⁹⁹ и WC/C.¹⁸⁶

Практически отсутствуют работы по моделированию структур, электронного строения и свойств уже синтезированных карбидов и нитридов вольфрама и родственных вольфрамсодержащих систем в наноразмерном состоянии — в виде нанопорошков, нановолокон, нанотрубок и нанокompозитов. Учитывая современные возможности вычислительных методов *ab initio*, а также богатый опыт, накопленный при использовании этих методов для моделирования различных наночастиц карбидов и нитридов других переходных металлов,^{16–30} можно ожидать в ближайшее время постановку соответствующих работ для вольфрамсодержащих наноматериалов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00034).

Литература

1. Х.Дж.Гольдшмидт. *Фазы внедрения*. Мир, Москва, 1971
2. Е.К.Storms. *The Refractory Carbides*. Academic Press, New York, 1967
3. Л.Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. Мир, Москва, 1974
4. Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхья, В.С.Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Металлургия, Москва, 1976
5. Г.В.Самсонов, И.М.Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, Москва, 1976
6. 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
7. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений*. (Справочник). (Под ред. Т.Я.Косолаповой). Наукова думка, Киев, 1986
8. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. (NATO ASI Ser. E. Vol. 185). (Ed. R.Freer). Kluwer, Dordrecht, 1990
9. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. (Ed. S.T.Oyama). Blackie Academic and Professional, London, 1996
10. А.Л.Ивановский, В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. Наука, Москва, 1990
11. А.Л.Ивановский, А.И.Гусев, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб, IVб подгрупп*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1996
12. В.М.Черкашенко, С.З.Назарова, А.И.Гусев, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **42**, 1196 (2001)
13. А.И.Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1998
14. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **74**, 1163 (2005)
15. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит-Наука, Москва, 2005
16. А.Л.Ивановский. *Теор. exper. химия*, **43**, 1 (2007)
17. Yu.N.Makurin, A.A.Sofronov, A.I.Gusev, A.L.Ivanovsky. *Chem. Phys.*, **270**, 293 (2001)
18. А.Л.Ивановский, М.В.Рыжков, В.В.Ивановская, А.А.Софронов, Ю.Н.Макурин, Г.П.Швейкин. *Докл. АН*, **378**, 68 (2001)
19. A.L.Ivanovskii, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin. *Mendeleeev Commut.*, (2), 59 (2001)
20. В.В.Ивановская, А.А.Софронов, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **42**, 820 (2001)
21. A.A.Sofronov, V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 35 (2002)
22. V.V.Ivanovskaya, A.A.Sofronov, A.L.Ivanovskii. *Phys. Lett. A*, **297**, 436 (2002)
23. V.V.Ivanovskaya, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **594**, 31 (2002)
24. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Physica E*, **30**, 164 (2005)
25. А.Н.Еняшин, В.Г.Бамбуров, А.Л.Ивановский. *Докл. АН*, **407**, 53 (2006)
26. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **47**, 568 (2006)
27. V.V.Ivanovskaya, Ch.Köhler, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **75**, 075410 (2007)
28. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **86**, 609 (2007)
29. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Mater. Lett.*, **62**, 662 (2008)
30. В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. *Наноструктуры. Матем. физика моделир.*, **1**, 7 (2009)
31. A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys.*, **362**, 58 (2009)
32. Г.В.Самсонов, В.К.Витрянюк, Ф.И.Чаплыгин. *Карбиды вольфрама*. Наукова думка, Киев, 1974
33. А.С.Курлов, А.И.Гусев. *Успехи химии*, **75**, 687 (2006)
34. L.Gao, B.H.Kear. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 205 (1997)
35. P.Arató, L.Bartha, R.Porat, S.Berger, A.Rosen. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 245 (1998)
36. H.H.Nersisyan, H.I.Won, C.W.Won, J.H.Lee. *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 153 (2005)
37. А.С.Курлов, С.З.Назарова, А.И.Гусев. *Письма в ЖЭТФ*, **82**, 509 (2005)

38. S.J.Wang, C.H.Chen, S.C.Chang, C.H.Wong, K.M.Uang, T.M.Chen, R.M.Ko, B.W.Liou. *Nanotechnology*, **16**, 273 (2005)
39. S.Shanmugam, D.S.Jacob, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19056 (2005)
40. S.V.Pol, V.G.Pol, A.Gedanken. *Adv. Mater.*, **18**, 2023 (2006)
41. N.Keller, B.Pietruszka, V.Keller. *Mater. Lett.*, **60**, 1774 (2006)
42. G.L.Tan, X.J.Wu, Z.Q.Li. *Adv. Eng. Mater.*, **8**, 62 (2006)
43. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **78**, 328 (2009)
44. E.Gregoryanz, C.Sanloup, M.Somayazulu, J.Badro, G.Fiquet, H.K.Mao, R.L.Hemley. *Nat. Mater.*, **3**, 294 (2004)
45. J.C.Crowhurst, A.F.Goncharov, B.Sadigh, C.L.Evans, P.G.Morrall, J.L.Ferreira, A.J.Nelson. *Science*, **311**, 1275 (2006)
46. A.F.Young, C.Sanloup, E.Gregoryanz, S.Scandolo, R.J.Hemley, H.K.Mao. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 155501 (2006)
47. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. (Ed. J.E.Field). Academic Press, London, 1992
48. *The Nature of Diamonds*. (Ed. E.G.Harlow). Cambridge University Press, New York, 1998
49. V.V.Brazhkin. *High Pres. Res.*, **27**, 333 (2007)
50. J.J.Gilman, R.W.Cumberland, R.B.Kaner. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **24**, 1 (2006)
51. P.Kroll, T.Schroter, M.Peters. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4249 (2005)
52. H.Wang, Q.Li, Y.Li, Y.Xu, T.Cui, A.R.Oganov, Y.Ma. *Phys. Rev. B*, **79**, 132109 (2009)
53. A.Klimpel, L.A.Dobrzanski, A.Lisiecki, D.Janicki. *J. Mater. Proc. Technol.*, **164**, 1068 (2005)
54. T.Li, Q.Li, J.Fuh, P.Yu, C.Wu. *Mater. Sci. Eng. A*, **430**, 113 (2006)
55. J.Iwaszko, Z.Nitkiewicz. *Mater. Manufact. Proc.*, **17**, 169 (2002)
56. T.Li, Q.Lou, J.Dong, Y.Wei, J.Liu. *Appl. Phys. A*, **73**, 391 (2001)
57. M.F.Morks, Y.Gao, N.F.Fahim, F.U.Yinquing. *Mater. Lett.*, **60**, 1049 (2009)
58. M.K.Neylon, S.Choi, H.Kwon, K.E.Curry, L.T.Thompson. *Appl. Catal., A*, **183**, 253 (1999)
59. H.Meng, M.Wu, X.Hu, M.Nie, Z.Wei, P.Shen. *Fuel Cells*, **6**, 447 (2006)
60. Y.Ishikawa, H.Jinbo, H.Yamanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L50 (2006)
61. А.И.Гусев, А.С.Курлов. *Письма в ЖЭТФ*, **85**, 34 (2007)
62. T.Iizuka, H.Kita, T.Hirai, K.Osumu. *Wear*, **257**, 953 (2004)
63. C.Liang, F.Tian, Z.Li, Z.Feng, Z.Wei, C.Li. *Chem. Mater.*, **15**, 4846 (2003)
64. C.Liang, F.Tian, Z.Wei, Q.Xin, C.Li. *Nanotechnology*, **14**, 955 (2003)
65. J.Yan, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, C.Zhu, S.Cai. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 701 (2005)
66. J.Yan, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, C.Zhu, S.Cai. *Metall. Mater. Trans. A*, **37**, 1692 (2006)
67. J.Yan, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, C.Zhu, S.Cai. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **25**, 62 (2007)
68. H.Tang, X.Ma, W.Zhao, X.Yan, J.Yan. *Mater. Res. Bull.*, **39**, 707 (2004)
69. J.Yan, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, C.Zhu, S.Cai. *Mater. Sci. Eng. B*, **117**, 321 (2005)
70. J.Yan, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, C.Zhu. *J. Solid State Chem.*, **177**, 2265 (2004)
71. Д.В.Суетин, И.Р.Шеин, А.С.Курлов, А.И.Гусев, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **50**, 1366 (2008)
72. D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, 64 (2009)
73. E.S.Alekseev, P.G.Arhipov, S.V.Popova. *Phys. Status Solidi B*, **110**, K151 (1982)
74. L.F.Mattheiss, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **30**, 1731 (1984)
75. V.P.Zhukov, V.A.Gubanov. *Solid State Commun.*, **56**, 51 (1985)
76. V.P.Zhukov, V.A.Gubanov, T.Jarlborg. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1111 (1985)
77. В.П.Жуков, В.А.Губанов. *Изв. АН СССР. Георг. матер.*, **22**, 1665 (1986)
78. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **38**, 9483 (1988)
79. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Solid State Commun.*, **67**, 907 (1988)
80. D.L.Price, B.R.Cooper. *Phys. Rev. B*, **39**, 4945 (1989)
81. M.Rajagopalan, P.Saigeetha, G.Kalpan. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1847 (1994)
82. A.L.Ivanovskii, N.I.Medvedeva. *Mendeleev Commun.*, **11**, 10 (2001)
83. Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **43**, 469 (2001)
84. E.I.Isaev, S.I.Simak, I.A.Abriksov, R.Ahuja, Yu.Kh.Vekilov, M.I.Katsnelson, A.I.Lichtenstein, B.Johansson. *J. Appl. Phys.*, **101**, 123519 (2007)
85. D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Stat. Solidi B*, **245**, 1590 (2008)
86. И.Р.Шеин, Д.В.Суетин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖТФ*, **34**, 53 (2008)
87. A.H.Cottrell. *Mater. Sci. Technol.*, **11**, 209 (1995)
88. J.F.Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1985
89. Ч.Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, Москва, 1978
90. И.Р.Шеин, В.С.Кийко, Ю.Н.Макурин, М.А.Горбунова, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **49**, 1015 (2007)
91. И.Р.Шеин, К.И.Шеин, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖТФ*, **33**, 72 (2007)
92. M.Lee, R.S.Gilmore. *J. Mater. Sci.*, **17**, 2657 (1982)
93. V.T.Golovchan. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **28**, 250 (2010)
94. W.Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig (1928)
95. A.Reuss. *Angew. Z. Math. Mech.*, **9**, 49 (1929)
96. R.Hill. *Proc. Phys. Soc. London, A*, **65**, 349 (1952)
97. S.F.Pugh. *Philos. Mag.*, **45**, 833 (1954)
98. T.Sahraoui, A.Kellou, H.I.Faraoun, N.Fenineche, H.Aourag, C.Coddet. *Mater. Sci. Eng. B*, **107**, 1 (2004)
99. D.J.Siegel, G.Hector, J.B.Adams. *Surf. Sci.*, **498**, 321 (2002)
100. G.M.Amulene, M.H.Manghnani, S.Marriappan, X.Hong, F.Li, X.Qin, H.P.Liermann. *J. Appl. Phys.*, **103**, 113522 (2008)
101. Y.A.Chang, L.E.Toth, Y.S.Tyan. *Metall. Trans.*, **2**, 315 (1971)
102. H.L.Brown, P.E.Armstrong, C.P.Kempter. *J. Chem. Phys.*, **45**, 547 (1966)
103. J.A.M.Ferreira, M.A.Pina Amaral, F.V.Antunes, J.D.M.Costa. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **27**, 1 (2009)
104. *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. (Eds J.F.Schakelford, W.Alexander). CRC Press, New York, 2001
105. J.Haines, J.M.Leger, G.Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31**, 1 (2001)
106. S.Veprek, M.Haussmann, S.Reiprich, L.Shizhi, J.Dian. *Surf. Coat. Technol.*, **86**, 394 (1996)
107. M.H.Tsai, S.C.Sun, H.T.Chiu, S.H.Chuang. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1412 (1996)
108. D.J.Li, M.X.Wang, J.J.Zhang, J.Yang. *J. Vac. Sci. Technol.*, **24**, 966 (2006)
109. M.X.Wang, J.J.Zhang, J.Yang, L.Q.Wang, D.J.Li. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6800 (2007)
110. S.H.Mohamed. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 2169 (2008)
111. B.H.Lee, K.Yong. *J. Vac. Sci. Technol.*, **22**, 2375 (2004)
112. A.V.Kuchuk, V.P.Kladko, V.F.Machulin, A.Piotrowska, E.Kaminska, K.Golaszewska, R.Ratajczak, R.Minikayev. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**, 22 (2004)
113. S.Guruvenket, G.M.Rao. *Mater. Sci. Eng. B*, **106**, 172 (2004)

114. T.Yamamoto, M.Kawate, H.Hasegawa, T.Suzuki. *Surf. Coat. Technol.*, **193**, 372 (2005)
115. M.K.Neylon, S.K.Bej, C.A.Bennett, L.T.Thompson. *Appl. Catal., A*, **232**, 13 (2002)
116. R.McGee, S.K.Bej, L.T.Thompson. *Appl. Catal., A*, **284**, 139 (2005)
117. J.D.Houmes, S.Deo, H.C.zur Loye. *J. Solid State Chem.*, **131**, 274 (1997)
118. S.Jeon, K.J.Yong. *Nanotechnology*, **18**, 245602 (2007)
119. V.I.Khitrova. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **6**, 549 (1962)
120. V.I.Khitrova, Z.G.Pinsker. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **6**, 882 (1962)
121. Д.В.Суетин, И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **51**, 213 (2010)
122. Н.Н.Матюшенко. *Кристаллические структуры двойных соединений*. Металлургия, Москва, 1969
123. J.C.Grossman, A.Mizel, M.Cote, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **60**, 6343 (1999)
124. H.-T.Chui, S.-H.Chuang. *J. Mater. Res.*, **8**, 1353 (1993)
125. Z.Wu, X.-J.Chen, V.V.Struzhkin, R.E.Cohen. *Phys. Rev. B*, **71**, 214103 (2005)
126. Y.Benhail, W.Chunlei, S.Xuanyu, S.Qiuju, C.Dong. *J. Alloys Compd.*, **487**, 556 (2009)
127. J.Zhou, Z.Sun, R.Ahuja. *J. Alloys Compd.*, **472**, 425 (2009)
128. L.Song, Y.X.Wang. *Phys. Status Solidi B*, **247**, 54 (2010)
129. A.Simunek. *Phys. Rev. B*, **75**, 172108 (2007)
130. N.Asada. *J. Jpn. Soc. Powder — Powder Metall.*, **47**, 496 (2000)
131. G.Gogova, K.Gesheva, A.Veneva. *Mater. Lett.*, **35**, 351 (1998)
132. J.Jung, S.Kang. *Acta Mater.*, **56**, 1379 (2004)
133. Y.Li, N.Liu, X.Zhang, C.Rong. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **26**, 33 (2008)
134. Д.В.Суетин, И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **50**, 7 (2009)
135. Z.Qiao, X.Ma, W.Zhao, H.Tang, S.Cai, B.Zhao. *J. Alloys Compd.*, **456**, 514 (2008)
136. J.Emmerlich, D.Music, A.Houben, R.Dronkowski, J.M.Schneider. *Phys. Rev. B*, **76**, 224111 (2007)
137. J.Schneider, Z.Sun, D.Music. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 6047 (2005)
138. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **65**, 499 (1996)
139. N.I.Medvedeva, D.L.Novikov, A.L.Ivanovskii, M.V.Kuznetsov, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B*, **58**, 16042 (1998)
140. Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **43**, 462 (1998)
141. M.W.Barsoum. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 2006. P. 1
142. И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Физика тв. тела*, **51**, 1517 (2009)
143. D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica B*, **403**, 2654 (2008)
144. Д.В.Суетин, И.Р.Шейн, А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **54**, 1503 (2009)
145. Д.В.Суетин, И.Р.Шейн, В.Г.Бамбуров, А.Л.Ивановский. *Докл. АН*, **424**, 214 (2009)
146. Z.Sun, D.Music, R.Ahuja, S.Li, J.M.Schneider. *Phys. Rev. B*, **70**, 092102 (2004)
147. D.Music, Z.Sun, R.Ahuja, S.Li, J.M.Schneider. *Phys. Rev. B*, **73**, 134117 (2006)
148. H.W.Hugosson, H.Engqvist. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **21**, 55 (2003)
149. M.Omori, T.Kakita, A.Okubo, T.Hirai. *J. Jpn. Inst. Met.*, **62**, 986 (1998)
150. D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica B*, **404**, 1887 (2009)
151. К.С.Александров, Б.В.Безносиков. *Перовскиты: настоящее и будущее*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2004
152. P.S.Herle, M.S.Hegde, K.Sooranarayana, T.N.Guru Rowa, G.N.Subbanna. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1435 (1998)
153. D.V.Suetin, V.V.Bannikov, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 1646 (2009)
154. R.A.Johnson. *Phys. Rev. B*, **37**, 3924 (1988)
155. I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Mater. Lett.*, **63**, 2413 (2009)
156. A.R.Trueeman, D.P.Schweinsberg, G.A.Hope. *Corros. Sci.*, **41**, 1377 (1999)
157. L.G.Yu, K.A.Khor, H.Li, K.C.Pay, T.P.Yip, P.Cheang. *Surf. Coat. Technol.*, **182**, 308 (2004)
158. H.Li, K.A.Khor, L.G.Yu, P.Cheang. *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 96 (2005)
159. X.Q.You, S.Zhang, X.F.Song, M.P.Huang, J.G.Ma. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4409 (2007)
160. Y.Q.Fu, F.Zhou, Y.Gao, L.Z.Zhang. *Rare Metal Mater. Eng.*, **36**, 731 (2007)
161. X.Q.You, C.J.Zhang, N.Liu, M.P.Huang, J.G.Ma. *J. Mater. Sci.*, **43**, 2929 (2008)
162. O.O.Eso, P.Fan, Z.Z.Fang. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **26**, 91 (2008)
163. Z.H.Wang, A.D.Yang, D.Y.He, J.M.Jiang. *Rare Metal Mater. Eng.*, **37**, 1869 (2008)
164. A.Bedolla-Jacuinde, R.Correa, I.Mejia, J.G.Quezada, W.M.Rainforth. *Wear*, **263**, 808 (2007)
165. X.Zhi, J.Xing, Y.Gao, H.Fu, J.Peng, B.Xiao. *Mater. Sci. Eng. A*, **487**, 171 (2008)
166. G.Pintaude, F.G.Bernardes, M.M.Santos, A.Sinatora, E.Albertin. *Wear*, **267**, 19 (2009)
167. Z.Liu, Y.Li, X.Chen, K.Hu. *Mater. Sci. Eng. A*, **486**, 112 (2008)
168. T.Tsuchida, N.Morita. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2401 (2002)
169. T.Tsuchida, K.Suzuki, H.Naganuma. *Solid State Ionics*, **141–142**, 623 (2001)
170. W.B.Mercado, J.Cuevas, I.Y.Castro, M.Fajardo, G.A.P.Alcazar, H.S.Sthepa. *Hyperfine Interact.*, **175**, 49 (2007)
171. R.Subramanian, J.H.Schneibel. *Intermetallics*, **5**, 401 (1997)
172. R.Subramanian, J.H.Schneibel. *Mater. Sci. Eng. A*, **244**, 103 (1998)
173. J.Voyer, R.B.Marple. *Wear*, **225–229**, 135 (1999)
174. A.Bellosi, V.Medri, F.Monteverde. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2669 (2001)
175. N.A.Dubrovinskaya, L.S.Dubrovinsky, S.K.Saxena, M.Selleby, B.Sundman. *J. Alloys Compd.*, **285**, 242 (1999)
176. V.Ramnath, N.Jayaraman. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1414 (1987)
177. S.Yang, S.Andersson. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **43**, 1 (1987)
178. J.Leciejewicz. *J. Less-Common Met.*, **7**, 318 (1964)
179. А.В.Илясов, А.А.Рыжкин, В.В.Илясов. *Журн. структ. химии*, **49**, 827 (2008)
180. D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii. *Physica B*, **404**, 3544 (2009)
181. Y.Li, Y.Gao, Z.Fan, B.Xiao, Q.Yue, T.Min, S.Ma. *Physica B*, **405**, 1011 (2010)
182. B.C.Muddle. *Metall. Trans. A*, **15**, 1089 (1984)
183. M.Christensen, S.Dudiy, G.Wahnstrom. *Phys. Rev. B*, **65**, 045408 (2002)
184. M.Christensen, G.Wahnstrom. *Phys. Rev. B*, **67**, 115415 (2003)
185. A.A.Knizhnik, A.A.Safonov, I.M.Iskandarova, A.A.Bagatur'yants, B.V.Potapkin, L.R.C.Fonseca, M.W.Stoker. *J. Appl. Phys.*, **99**, 084104 (2006)
186. A.Varykhalov, O.Rader, W.Gudat. *Phys. Rev. B*, **72**, 115440 (2005)

**TUNGSTEN CARBIDES AND NITRIDES AND TERNARY SYSTEMS BASED ON THEM:
ELECTRONIC STRUCTURE, CHEMICAL BOND AND PROPERTIES****D.V.Suetin, I.R.Shein, A.L.Ivanovskii***Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences**91, Ul. Pervomaiskaya, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374-4495*

The results of advanced-level *ab initio* computations of the electronic structure, nature of the chemical bond, and a number of physicochemical properties of tungsten carbides and nitrides (W_2C , WC , W_2N , WN , WN_2 , WN_3) and ternary compounds and solid solutions based on them: carbonitrides ($WC_{1-x}N_x$), aluminocarbides ($W_xAl_yC_z$), double carbides and nitrides with perovskite structures (M_3WC , W_3MC , W_3MN , where M are d-metals), η -carbides (M_3W_3C and M_6W_6C) are analyzed. The results of studies and prediction of structures, phase stabilities, elastic and magnetic characteristics of tungsten-containing systems are discussed.

Bibliography — 186 references.

Received 19th February 2010

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.

Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 03.07.10. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Усл. п. л. 12.0. Уч.-изд. л. 12.5. Тираж 500 экз. Заказ 1091.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
