

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 818 Ф

Прогноз перовскитоподобных
карбидов и нитридов

Б.В. Безносиков
К.С. Александров

Красноярск 2002

Проведен кристаллохимический анализ структур перовскитоподобных карбидов и нитридов. Определены геометрические области существования кубических фаз и наиболее вероятные составы, в которых они возможны. Сделан прогноз новых карбидов и нитридов. Можно синтезировать по 80 -100 новых представителей в каждом семействе. Материал этого препринта представлен в электронной версии публикаций Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН на сайте <http://www.kirensky.ru> в разделе “препринты”.

Оглавление

	стр.
1. Введение	3
2. Карбиды	4
2.1. Структуры A_3BC	5
2.2. Расчет параметров ячеек	9
2.3. Напряженности связей	10
2.4. Анализ структур	12
2.5. Прогноз новых карбидов	18
2.6. Заключение	23
3. Нитриды	28
3.1. Анализ структур и закономерности их образования	28
3.2. Прогноз нитридов-антиперовскитов	33
3.3. Заключение	35
4. Литература	38

Работы по данной тематике выполняются в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 00–15–96790.

1. Введение

Наиболее простые по составам ионные кристаллы со структурой типа перовскита имеют общую формулу ABX_3 , где А и В - катионы, Х - анион. В образовании структур ионных перовскитов главенствующую роль играет октаэдр BX_6 , а катион А способствует устойчивости кубической структуры, когда он достаточно крупный, или при малой величине стимулирует ротационные искажения октаэдрического каркаса [1, 2]. Октаэдры BX_6 в перовскитах соединены вершинами и образуют объемный каркас, который иногда может существовать и без атома А. Известны родственные структуры типа ReO_3 , состоящие из одних октаэдров. Перовскитные структуры можно рассматривать на основе упаковки ромбоэдрических атомных слоев составов AX_3 , с катионами В, расположенными между такими слоями в октаэдрических анионных пустотах. Но ионных структур, состоящих только из слоев AX_3 (без катиона В), нет. Есть разные структурные модификации составов ABX_3 с одинаковыми по размерам элементарными ячейками в плоскости слоя AX_3 , но различающиеся способами чередования слоев по кубическому (*c*-упаковка), гексагональному (*h*-упаковка) или смешанными гексагонально-кубическим мотивам (*hcc*- *hc*- *hhc*-упаковки и др.). Это политипы ABX_3 . В зависимости от состава или под высоким давлением наблюдается закономерное изменение структур политипов. С увеличением давления гексагонально упакованные слои меняют чередование на кубическое.

В интерметаллических соединениях составов A_3B есть структуры, состоящие из одних атомных слоев. Так в Cu_3Au ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) [3] плотные слои атомов лежат перпендикулярно направлению $[111]$ кубической ячейки. Атом Au имеет окружение – 12Cu на расстоянии 2,65 Å – кубооктаэдр. Cu окружен: 4Au и 8Cu на тех же расстояниях (атомные радиусы этих металлов одинаковы) – тоже кубооктаэдр. Структуры типов Ni_3Sn (в другом обозначении Mg_3Cd), Ni_3Ti тоже состоят из слоев, но упакованных по гексагональным мотивам. В строении этих структур есть полная аналогия с перовскитными политипами с *c*- *h*- и *hc*-упаковками атомных слоев AX_3 . И если в этих структурах заполнить октаэдры атомами, то должна получиться структура перовскита или его гексагонального аналога. Оказалось, что такие структуры есть среди карбидов и нитридов [4]. И вот мы представляем работу, где будут рассматриваться условия, необходимые для получения новых соединений кубических карбидов-перовскитов (A_3BC) без изменения, или почти без изменения, исходной структуры интерметаллических соединений A_3B . В этой работе использован наш опыт, накопленный при исследовании ионных перовскитоподобных структур [1, 2].

Некоторые неметаллические атомы (H, B, C, N, O) за счет своих малых размеров могут проникать в пустоты кристаллической решетки, построенной из крупных металлов, часто не вызывая изменений в исходной решетке. Заполняется такими атомами большая или меньшая часть

пустот, но не обязательно, чтобы каждое пустотное положение было занято заполняющим атомом, часть пустот может остаться незаполненной. Такие фазы называют структурами внедрения [3, 4].

2. Карбиды

Карбиды – это соединения металлов, а также некоторых неметаллов, с углеродом, твердые при нормальных условиях вещества, нерастворимые без разложения ни в одном из известных растворителей [6].

Углерод занимает промежуточное положение между атомами азота и бора. Поэтому, если размеры атомов металла велики, то карбиды его будут аналогичны фазам внедрения, если же атомы металла малы, то соответствующие карбиды уже не являются фазами внедрения и структуры их будут аналогичны боридам. Кажущийся размер неметаллических атомов, внедряющихся в структуру, зависит от их относительного количества. Чем меньше относительное количество растворенного неметалла, тем меньше кажущийся размер атомов. Особенно это явление заметно на структурах карбидов. При внедрении атомов углерода между атомами металла последние несколько раздвигаются, в результате чего происходит незначительная перестройка кристаллической решетки металла и развиваются громадные внутренние давления, что приводит к переходу части внешних валентных электронов от углеродных атомов на ненасыщенный электронный d -уровень атомов переходных металлов. Таким образом межатомные связи в карбидных фазах внедрения имеют металлический характер, причем в этих связях принимают участие и электроны атомов углерода.

Указанные карбиды обладают рядом металлических свойств: высокая электропроводность, положительный термический коэффициент электросопротивления. Они обладают также весьма высокой твердостью и жаропрочностью, что объясняется, с одной стороны заклиниванием плоскостей скольжения в решетках металлов внедренными углеродными атомами, а с другой – высокой прочностью связей между самими металлическими атомами. Высокое сродство углерода к большинству тугоплавких металлов приводит к тому, что температуры плавления карбидов выше точек плавления самих металлов (кроме WC). Однако заклинивание плоскостей скольжения, приводящее к устранению пластичности, создает высокую хрупкость.

Изучение карбидов представляет несомненный теоретический интерес и имеет практическое значение благодаря их физическим свойствам и потому, что они образуются во многих технических сплавах. Карбиды применяются как огнеупорные материалы, коррозионностойкие и материалы химической промышленности, материалы ядерной энергетики, авиационной и космической техники, материалы электро- и радиотехнического назначения, высокотвердые и износостойкие материалы [7]. Ис-

пользуются карбиды металлов: Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Si, Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, Th, W, V и многих редкоземельных элементов.

Среди карбидов могут быть и сверхпроводники. В слоистом карбид-галогениде лантана $\text{La}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_C = 7,03 \text{ K}$ [8]. Наиболее высокие температуры переходов наблюдаются у карбидов Nb и Mo. Они выше у фаз с большим содержанием углерода. Для NbC $T_C = 14 \text{ K}$, для Nb₂C $T_C = 1,98 \text{ K}$. Ni₃MgC является сверхпроводником ниже 8 K [9, 10]. В технических сплавах карбиды способствуют образованию мелкодисперсной структуры. Какими полезными физическими свойствами могут обладать карбиды-перовскиты составов A₃BC? Точно сказать трудно. Но учитывая широкую распространенность перовскитоподобных кристаллов, многочисленные области их использования и разнообразные применения карбидов более простых составов, можно надеяться, что из этого союза должны получиться достойные представители. Может быть не очень широко распространенные по количеству, но с оригинальными и полезными свойствами.

2.1. Структуры A₃BC

Структурные данные известных нам карбидов состава A₃BC приведены в таблице 1. Подавляющее большинство из них имеют структуру, подобную кубическому перовскиту, но являются антиподами, т.е. антиперовскитами. Октаэдр образован металлами, а заполнен он неметаллом. Поэтому чередование атомов в общей химической формуле этих соединений отражает строение антиструктуры. Атомы А находятся в центрах граней кубической элементарной ячейки, атомы В – в вершинах, а С в центре ячейки и октаэдра из атомов А. Пространственная группа кубической структуры $Pm\bar{3}m$, в ячейке содержится одна формульная единица, $Z = 1$. Координационные многогранники у атомов А и В – кубооктаэдры.

Таблица 1. Структуры соединений A₃BC

A ₃ BC	Литература	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Тип структуры
Al ₃ BC	[4]	$P6_3/mmc$	3,491		11,541		(Be ₃ N ₂)
Co ₃ AlC _{0,5}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,700			1	
Co ₃ GaC _{0,5}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,647			1	
Co ₃ GeC _{0,25}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,615			1	
Co ₃ InC _{0,75}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,860			1	
Co ₃ MgC _{0,5}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,820			1	
Co ₃ SnC _{0,7}	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,780			1	
Co ₃ ZnC	[4]	$Pm\bar{3}m$	3,730			1	
Dy ₃ AlC	[11]	$Pm\bar{3}m$	4,85			1	
Dy ₃ GaC	[11]	$Pm\bar{3}m$	5,07			1	
Dy ₃ InC	[11]	$Pm\bar{3}m$	4,88			1	

A_3BC	Литература	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Тип структуры
Dy ₃ SnC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,85			1	
Dy ₃ TiC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,88			1	
Er ₃ AlC	[4]	<i>Pm3m</i>	4,792			1	
Er ₃ AlC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,80			1	
Er ₃ GaC	[12]	<i>Pm3m</i>	5,006			1	
Er ₃ InC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,832			1	
Er ₃ PbC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,817			1	
Er ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,806			1	
Er ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,830			1	
Fe ₃ AlC _{0,5}	[12]	<i>Pm3m</i>	3,770			1	
Fe ₃ AlC _{0,69}	[4]	<i>Pm3m</i>	3,771			1	
Fe ₃ GaC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,740			1	
Fe ₃ GeC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,66			1	
Fe ₃ InC _{0,5}	[4]	<i>Pm3m</i>	3,880			1	
Fe ₃ PtC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,86			1	
Fe ₃ SnC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,860			1	
Fe ₃ ZnC _{0,5}	[4]	<i>Pm3m</i>	3,810			1	
Gd ₃ AlC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,90			1	
Gd ₃ InC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,953			1	
Gd ₃ PbC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,948			1	
Gd ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,930			1	
Gd ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,945			1	
Ho ₃ AlC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,81			1	
Ho ₃ GaC	[12]	<i>Pm3m</i>	5,033			1	
Ho ₃ InC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,864			1	
Ho ₃ PbC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,85			1	
Ho ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,829			1	
Ho ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,853			1	
Mn ₃ AlC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,869			1	
Mn ₃ GaC	[13]	<i>Pm3m</i>	3,884			1	
Mn ₃ GeC _{0,5}	[4]	<i>Pm3m</i>	3,870			1	
Mn ₃ InC	[4]	<i>Pm3m</i>	3,9929			1	
Mn ₃ SnC _{0,8}	[13]	<i>Pm3m</i>	3,988			1	
Mn ₃ ZnC	[4, 14]	<i>Pm3m</i>	3,9239			1	
Mn ₃ ZnC	[13, 14]	тетраг.	3,921		3,899	1	При 77 К

A_3BC	Литера- тура	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Тип структуры
Nd_3AlC	[11]	$Pm3m$	4,96			1	
Nd_3GaC	[11]	$Pm3m$	5,13			1	
Nd_3InC	[11]	$Pm3m$	5,05			1	
Nd_3PbC	[11]	$Pm3m$	5,05			1	
Nd_3SnC	[11]	$Pm3m$	5,04			1	
Nd_3TiC	[11]	$Pm3m$	5,05			1	
$Ni_3AlC_{0,29}$	[13]	$Pm3m$	3,617			1	
$Ni_3AlC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,620			1	
$Ni_3GaC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,597			1	
$Ni_3GeC_{0,15}$	[4]	$Pm3m$	3,580			1	
$Ni_3InC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,780			1	
$Ni_3MgC_{0,75}$	[4]	$Pm3m$	3,780			1	
Ni_3MgC	[9]	$Pm3m$	3,812			1	
$Ni_3ZnC_{0,7}$	[4]	$Pm3m$	3,660			1	
Pd_3CaC	[4]	$Pm3m$	4,141			1	
Pd_3InC	[4]	$Pm3m$	3,975			1	
$Pd_3SnC_{0,5}$	[4]	$P4/mmm$	4,086		3,800	1	(Co_2Mn_2C)
Pr_3GaC	[11]	$Pm3m$	5,16			1	
Pr_3InC	[11]	$Pm3m$	5,09			1	
Pr_3PbC	[11]	$Pm3m$	5,07			1	
Pr_3SnC	[11]	$Pm3m$	5,07			1	
Pr_3TiC	[11]	$Pm3m$	5,08			1	
$Pt_3AlC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,893			1	
$Pt_3GaC_{0,5}$	[4]	$P4/mmm$	3,920		3,880	1	(Co_2Mn_2C)
$Pt_3InC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,988			1	
$Pt_3MgC_{0,17}$	[4]	$Pm3m$	3,904			1	
$Pt_3PbC_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,875			1	
$Pt_3SnC_{0,03}$	[4]	$Pm3m$	3,89			1	
Rh_3PuC	[4]	$Pm3m$	4,098			1	
Ru_3PuC	[4]	$Pm3m$	4,124			1	
Sm_3InC	[12]	$Pm3m$	4,997			1	
Sm_3PbC	[12]	$Pm3m$	4,988			1	
Sm_3SnC	[12]	$Pm3m$	4,979			1	
Tb_3AlC	[11]	$Pm3m$	4,88			1	
Tb_3AlC	[15]	$Pm3m$	4,876			1	

A ₃ BC	Литература	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	Тип структуры
Tb ₃ InC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,918			1	
Tb ₃ PbC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,902			1	
Tb ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,886			1	
Tb ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,913			1	
Ti ₃ AlC	[4]	<i>Pm3m</i>	4,15			1	
Ti ₃ InC _{0,5}	[4]	<i>Pm3m</i>	4,199			1	
Ti ₃ TiC	[16]	<i>Pm3m</i>	4,209			1	
Tm ₃ AlC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,78			1	
Tm ₃ AlC	[15]	<i>Pm3m</i>	4,776			1	
Tm ₃ GaC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,95			1	
Tm ₃ InC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,805			1	
Tm ₃ PbC	[11]	<i>Pm3m</i>	4,79			1	
Tm ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,772			1	
Tm ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,802			1	
V ₃ PC	[4]	<i>Cmcm</i>	3,119	9,758	7,531	4	(Ge ₂ Pt ₃)
W ₃ FeC	[4]	<i>P6₃/mmc</i>	7,810		7,810	1	
Y ₃ AlC _{0,5}	[4]	<i>Pm3m</i>	4,878			1	
Yb ₃ SnC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,843			1	
Yb ₃ TiC	[12]	<i>Pm3m</i>	4,844			1	

Для характеристики устойчивости кубической структуры в солеобразных перовскитах ABX₃ Гольдшмидт [см. [1, 2, 17 и др.] ввел геометрический вариант коэффициента упаковки (толеранс-фактор), основанный на величинах ионных радиусов:

$$t = \frac{R_A + R_X}{(R_B + R_X)\sqrt{2}}$$

Идеальной кубической структуре соответствует $t = 1$. При этой величине параметра в кубической решетке все ионы соприкасаются. При значениях t , отличных от единицы, кубическая фаза хотя и может сохраняться, но несет в себе предпосылки к перестройке, в ней могут измениться координационные полиэдры или их композиция.

Структуры карбидов-перовскитов A₃BC тоже можно характеризовать таким параметром, основанном на величинах атомных радиусов.

$$t = \frac{R_B + R_A}{(R_C + R_A)\sqrt{2}}$$

Значения толеранс-факторов могут быть использованы для характеристики перовскитоподобных фаз внедрения. Рассчитанные значения их внесены в табл. 2 и 4.

2.2. Расчет параметров ячеек

Результаты исследования кристаллов показывают что межатомные расстояния $l_{(A-X)}$ между данной парой атомов А и Х при том или ином типе связи мало зависят от конкретной структуры. Они выдерживаются во всех структурах с точностью порядка 0,05 – 0,10 Å [18]. На этом свойстве основана аддитивность кристаллохимических радиусов по отношению к межатомным расстояниям в кристаллах. Для определения параметров элементарных ячеек в галоидных кубических перовскитах составов ABX_3 была предложена формула [19, 20]:

$a_{расч.} = 0,481R_A + 1,228R_B + 1,802R_X$, где R_A, R_B, R_X радиусы ионов А, В, Х из системы Шеннона [21]. Точность расчета для 52 известных кубических галоидных перовскитов составила $\pm 2\%$. При $R_X = const$, т.е. для составов с одинаковыми анионами, эта формула представляет собой уравнение плоскости. Значит для соединений, состоящих, например, из трех атомов, при одинаковом сорте одного из них, формулу для расчета параметров можно выводить путем усреднения значений экспериментальных параметров плоскостью. Этот принцип был опробован нами. Для первых вычислений была использована, приведенная выше формула и значения атомных радиусов [18]. Переобозначив символы радиусов и коэффициенты под формулу карбида-антиперовскита, получили выражение:

$$a_{расч.} = 1,802R_A + 0,481R_B + 1,228 \cdot 0,74$$

(Атомный радиус углерода при октаэдрической координации равен 0,74 Å). Разброс рассчитанных значений $a_{расч.}$ по отношению к экспериментальным для кубических карбидов-перовскитов составил (+ 10 ÷ – 6) %. Путем подбора коэффициентов в сторону получения более точных результатов была получена новая формула:

$$a_{расч.} = 2,14R_A - 0,072R_B + 1,228.$$

Она представляет собой уравнение плоскости. Коэффициенты при радиусах атомов определяют положение усредняющей плоскости в трехмерном пространстве, в котором ортогональными осями являются радиусы двух атомов (А и В) и определяемый параметр ячейки. В дальнейших расчетах были исключены соединения с неполным заполнением октаэдрических пустот углеродом. Исключены данные по двум соединениям: Yb_3TiC и Yb_3SnC . Для них ошибка в расчетах завышена. Это связано с аномально большой величиной атомного радиуса иттербия, которую объясняют двухположительной эффективной валентностью. С иттербием нам известны только эти два соединения (см. табл. 1). Максимальная ошибка при определении параметра ячейки оказалась в пределах $\pm 4\%$. Для Yb_3TiC и Yb_3SnC она равна + 6 %. Но при $R_A/R_B = (0,8 \div 1,2)$, где слой атомов A_3B наименее деформирован, ошибка во многих случаях меньше $\pm 2\%$. Поэтому последней формулой можно воспользоваться для предварительной оценки параметров с точностью $\pm 0,1$ Å.

2.3. Напряженности связей

Напряженности связей, введенные Е.Г. Фесенко [17], характеризуют состояние межатомных связей. Расстояние между атомами сравнивается с суммой их радиусов (ненапряженных расстояний) в относительных величинах, чаще в процентах. Если значение напряженности отрицательно – связь сжата, если положительно – связь можно считать растянутой (атомы не соприкасаются). Опыт показывает, что допустимое сжатие связи катион-анион в ионных кристаллах не может превышать –10 %. Формула для расчета напряженностей связей (μ) между атомами А и Х имеет вид:

$$\mu_{A-X} = \{ [l_{A-X} / (R_A + R_X)] - 1 \} \cdot 100\%,$$

где l_{A-X} длина связи между атомами А и Х, R_A , R_X радиусы атомов А и Х.

Результаты определения напряженностей в межатомных связях кубических карбидов-перовскитов приведены в табл. 2. По результатам видно, что кубические карбиды-перовскиты характеризуются величиной толеранс-фактора от 0,889 до 1,123. При $t < 0,895$ все напряженности в связях положительны. Это видимо связано с «усредненностью» атомных радиусов. При $t > 0,894$ связи (А-С) в октаэдрах умеренно сжаты. У большинства соединений связи (А-А) тоже сжаты. Область наибольшей устойчивости кубических структур характеризуется значениями $t = 0,970 - 0,998$, когда все три связи умеренно сжаты. Есть редкие случаи, когда одна из связей (А-А) или (А-В) растянуты, но при этом остальные две связи обычно сжаты. Случаев, когда растянуты две связи всего три. В этих соединениях при понижении температуры возможны структурные фазовые переходы. Подробнее об этом мы скажем ниже.

Таблица 2. Структурные параметры известных кубических карбидов-перовскитов

A3BC	RA(Å)	RB(Å)	a (Å)	t	Напряженности связей		
					μ	μ	μ
					(A-C)%	(A-A)%	(A-B)%
Nd3GaC	1,82	1,39	5,13	0,889	0,2	-0,3	13,0
Pr3GaC	1,82	1,39	5,16	0,889	0,8	0,3	13,6
Dy3GaC	1,77	1,39	5,07	0,893	1,0	1,3	13,4
Ho3GaC	1,76	1,39	5,033	0,894	0,7	1,1	13,0
Er3GaC	1,75	1,39	5,006	0,894	0,5	1,1	12,7
Tm3GaC	1,74	1,39	4,95	0,895	-0,2	0,6	11,8
Nd3AlC	1,82	1,43	4,96	0,900	-3,1	-3,6	7,9
Gd3AlC	1,79	1,43	4,9	0,903	-3,2	-3,2	7,6
Dy3AlC	1,77	1,43	4,85	0,904	-3,4	-3,1	7,2
Tb3AlC	1,77	1,43	4,88	0,904	-2,8	-2,5	7,8

A3BC	RA(Å)	RB(Å)	a (Å)	t	(A-C)%	(A-A)%	(A-B)%
Tb3AlC	1,77	1,43	4,876	0,904	-2,9	-2,6	7,7
Ho3AlC	1,76	1,43	4,81	0,905	-3,8	-3,4	6,6
Er3AlC	1,75	1,43	4,792	0,906	-3,8	-3,2	6,5
Er3AlC	1,75	1,43	4,8	0,906	-3,6	-3,0	6,7
Tm3AlC	1,74	1,43	4,78	0,907	-3,6	-2,9	6,6
Tm3AlC	1,74	1,43	4,776	0,907	-3,7	-2,9	6,5
Ti3AlC	1,46	1,43	4,144	0,932	-5,8	0,4	1,4
Mn3ZnC	1,3	1,39	3,923	0,935	-3,8	6,7	3,1
Fe3PtC	1,26	1,38	3,86	0,936	-3,5	8,3	3,4
Fe3GaC	1,26	1,39	3,74	0,940	-6,5	5,0	-0,2
Fe3GeC	1,26	1,39	3,66	0,940	-8,5	2,7	-2,4
Co3ZnC	1,25	1,39	3,73	0,941	-6,3	5,5	-0,1
Nd3SnC	1,82	1,58	5,04	0,942	-1,6	-2,1	4,8
Pr3SnC	1,82	1,58	5,07	0,942	-1,0	-1,5	5,4
Sm3SnC	1,81	1,58	4,979	0,943	-2,4	-2,7	3,8
Gd3SnC	1,79	1,58	4,93	0,945	-2,6	-2,6	3,4
Dy3SnC	1,77	1,58	4,85	0,947	-3,4	-3,1	2,4
Tb3SnC	1,77	1,58	4,886	0,947	-2,7	-2,4	3,1
Ho3SnC	1,76	1,58	4,829	0,948	-3,4	-3,0	2,2
Er3SnC	1,75	1,58	4,806	0,948	-3,5	-2,9	2,0
Mn3AlC	1,3	1,43	3,869	0,949	-5,2	5,2	0,2
Tm3SnC	1,74	1,58	4,772	0,949	-3,8	-3,0	1,6
Nd3InC	1,82	1,66	5,05	0,964	-1,4	-1,9	2,6
Pr3InC	1,82	1,66	5,09	0,964	-0,6	-1,1	3,4
Sm3InC	1,81	1,66	4,997	0,965	-2,0	-2,4	1,8
Gd3InC	1,79	1,66	4,953	0,967	-2,1	-2,2	1,5
Dy3InC	1,77	1,66	4,88	0,969	-2,8	-2,5	0,6
Tb3InC	1,77	1,66	4,918	0,969	-2,0	-1,8	1,4
Ho3InC	1,76	1,66	4,864	0,970	-2,7	-2,3	0,6
Er3InC	1,75	1,66	4,832	0,971	-3,0	-2,4	0,2
Tm3InC	1,74	1,66	4,805	0,972	-3,1	-2,4	-0,1
Nd3TiC	1,82	1,71	5,05	0,978	-1,4	-1,9	1,1
Pr3TiC	1,82	1,71	5,08	0,978	-0,8	-1,3	1,7
Gd3TiC	1,79	1,71	4,945	0,981	-2,3	-2,3	-0,1
Dy3TiC	1,77	1,71	4,88	0,983	-2,8	-2,5	-0,9
Tb3TiC	1,77	1,71	4,903	0,983	-2,3	-2,1	-0,4
Ho3TiC	1,76	1,71	4,853	0,984	-2,9	-2,5	-1,1
Er3TiC	1,75	1,71	4,83	0,986	-3,0	-2,4	-1,3

A3BC	RA(Å)	RB(Å)	a (Å)	t	(A-C)%	(A-A)%	(A-B)%
Tm3TlC	1,74	1,71	4,802	0,987	-3,2	-2,4	-1,6
Nd3PbC	1,82	1,75	5,05	0,989	-1,4	-1,9	0,0
Pr3PbC	1,82	1,75	5,07	0,989	-1,0	-1,5	0,4
Sm3PbC	1,81	1,75	4,988	0,990	-2,2	-2,6	-0,9
Gd3PbC	1,79	1,75	4,948	0,992	-2,2	-2,3	-1,2
Tb3PbC	1,77	1,75	4,902	0,995	-2,4	-2,1	-1,5
Ho3PbC	1,76	1,75	4,85	0,996	-3,0	-2,6	-2,3
Er3PbC	1,75	1,75	4,817	0,997	-3,3	-2,7	-2,7
Tm3PbC	1,74	1,75	4,79	0,998	-3,4	-2,7	-3,0
Fe3SnC	1,26	1,58	3,86	1,007	-3,5	8,3	-3,9
Rh3PuC	1,34	1,62	4,098	1,009	-1,5	8,1	-2,1
Ru3PuC	1,34	1,62	4,124	1,009	-0,9	8,8	-1,5
Pd3InC	1,37	1,66	3,975	1,018	-5,8	2,6	-7,3
Ti3TlC	1,46	1,71	4,209	1,022	-4,3	1,9	-6,1
Mn3InC	1,3	1,66	3,992	1,029	-2,2	8,6	-4,7
Pd3CaC	1,37	1,97	4,141	1,123	-1,9	6,9	-12,3

2.4. Анализ структур

Систематика структурных типов интерметаллических соединений, приведенная в публикациях [22, 23], основана на координации атомов, как едином признаке, отражающем взаимодействие атомов в структурах (основана на координационных числах, конфигурациях координационных многогранников и способе их взаимного расположения). Авторы считают, что систематика по этому признаку применима ко всем структурным типам интерметаллических соединений.

Здесь мы вынуждены сделать несколько пояснений из-за того, что многие ученые не всегда однозначно понимают значения терминов. В данном случае это относится к «структурному типу».

Вещества относятся к одному и тому же структурному типу только тогда, когда атомы располагаются в точках одних и тех же правильных систем одной и той же пространственной группы и, кроме того, атомы, занимающие точки каждой данной правильной системы, имеют одинаковую координацию [24]. Такие вещества считаются изотипными.

С кристаллографической точки зрения характеристикой структурного типа является число и тип занятых атомами систем точек, а не природа атомов. Поэтому изотипными будут вещества, удовлетворяющие выше приведенному определению, независимо от числа компонентов, занимающих системы точек.

Таким образом структурный тип определяется в соответствии с чисто геометрическими принципами, симметрией структуры (пространственной группой), характером правильных систем точек, занятых атомами и координацией этих атомов.

Координация – это расстояния между атомами и их взаимное окружение [18]. Под координационным многогранником атома подразумевается многогранник, в вершинах которого находятся атомы, окружающие его. Координационный многогранник должен обладать формой, максимально близкой к шаровой, т.е. быть выпуклым и иметь максимальное число треугольных граней. В вершинах координационного многогранника данного атома могут располагаться не только атомы, разноименные с ним, но и атомы того же сорта [22]. Координация атомов тесно связана с их размерами, вернее с отношением размеров, и в значительной степени отражает характер межатомного взаимодействия [23].

Максимальная стабильность структуры должна быть связана с максимальным координационным числом, т.к. с увеличением числа положений, между которыми могут резонировать связи, увеличивается резонансная энергия, стабилизирующая систему. Этот вывод находится в согласии с экспериментом. Характерные структуры металлов представляют два типа плотной упаковки шаров с координационным числом, равным двенадцати и центрированной кубической структурой с координационным числом, равным примерно четырнадцати. В интерметаллических соединениях, содержащих атомы разных размеров, подчас достигается еще более плотная упаковка с большими координационными числами. Можно принять в качестве постулата, что атом в металле имеет много возможностей для образования связей и что структуры с разными (но высокими) координационными числами мало отличаются по устойчивости. Этим можно объяснить характерную для металлов ковкость [25].

Если стабильность металлических кристаллов определяется числом связей, образованных на минимальных расстояниях без участия длинных связей, то наиболее устойчивыми должны быть структуры с плотной упаковкой. Образуются связи между каждым атомом и его двенадцатью ближайшими соседями. Многие металлические элементы кристаллизуются в кубической или гексагональной плотнейших упаковках.. Исключение составляют лишь два вещества – цинк и кадмий. Кубическая и гексагональные плотные упаковки мало отличаются друг от друга. Это подтверждается примерным равенством межатомных расстояний в структурах металлов, существующих в этих двух аллотропических формах. Образование многих структур интерметаллических соединений можно рассматривать как результат стремления расположить как можно плотнее сферические атомы разных размеров и создать как можно больше металлических связей.

Структуры карбидов-перовскитов основаны на плотной кубической упаковке атомов состава A_3B . А в такой плотной кубической упаковке шаров есть пустоты октаэдрические и тетраэдрические. Количество октаэдрических пустот равно числу шаров, образующих упаковку, количество тетраэдрических пустот в два раза больше. Таким образом в структуре Cu_3Au на одну элементарную ячейку приходится четыре октаэдрических пустоты двух типов: один октаэдр образован атомами меди (6 атомов Cu) и три октаэдра формируются из комбинации ($4Cu + 2Au$). В карбиде A_3BC углеродом заполняется первый тип октаэдров, состоящий из атомов A .

Рис. 1. Область существования структур типа Cu_3Au

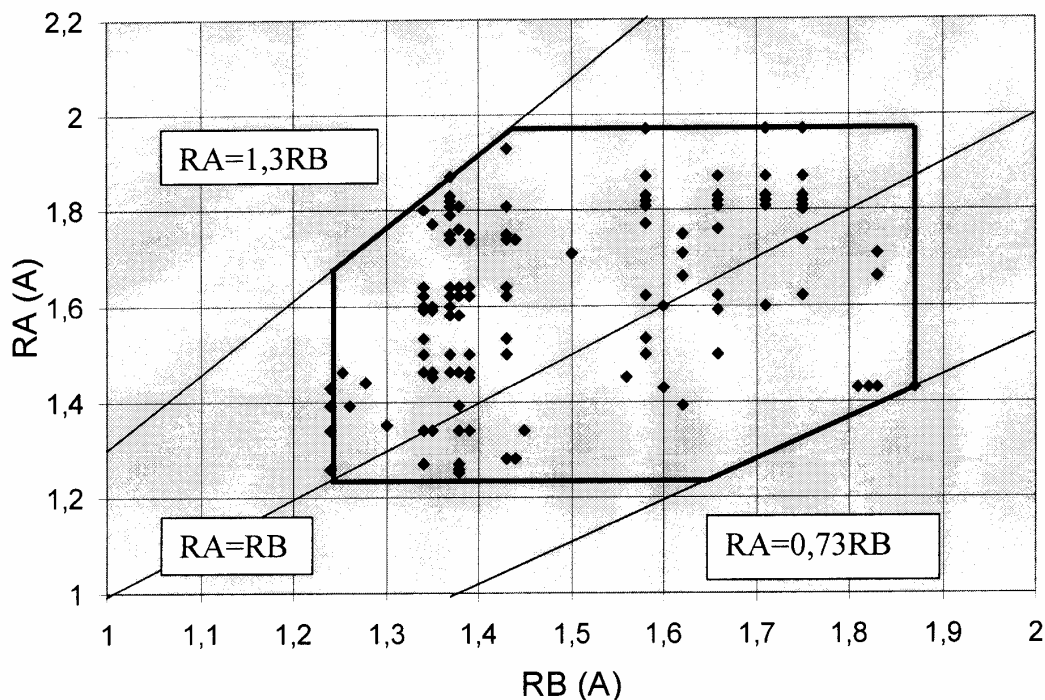
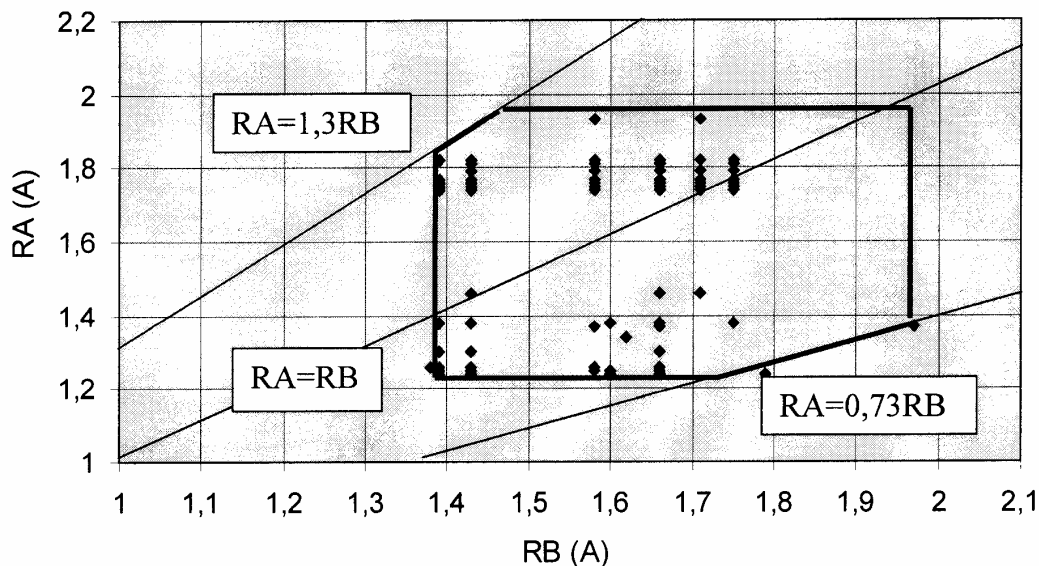


Рис. 2. Область существования карбидов-перовскитов A_3BC



На рис. 1 приведена геометрическая область существования структур типа Cu_3Au в координатах $R_B - R_A$, определенная по расположению известных нам структур.

На рис. 2 в таких же координатах представлена область существования карбидов-перовскитов.

Границы расположения этих структур практически совпадают, и для карбидов-перовскитов составляют:

$$0,73 < \frac{R_A}{R_B} < 1,30,$$

$$1,24 \text{ \AA} < R_A < 1,93 \text{ \AA},$$

$$1,39 \text{ \AA} < R_B < 1,97 \text{ \AA}.$$

Кристаллические структуры карбидов более простых составов образуются при отношении атомных радиусов углерода ($R_C = 0,77 \text{ \AA}$) и металла (R_M) $0,59 \geq \frac{R_C}{R_M} \geq 0,41$ [6], т.е. при радиусах атомов металлов от 1,254 до 1,805 \AA .

Эти значения $R_M = 1,254 - 1,805$ примерно совпадают с границами существования известных карбидов-перовскитов. Атомы таких размеров образуют пустоты, обеспечивающие успешное внедрение углерода в кристаллическую решетку. Соотношение $\frac{R_C}{R_M} \geq 0,41$ в точности соответствует октаэдрической пустоте, и это значит, что в фазах внедрения углерод будет стремиться к октаэдрическому окружению [5].

Поскольку коэффициент при R_B в формуле для определения параметра ячейки имеет значение близкое к нулю, то усредняющая плоскость почти параллельна оси $0 - R_B$. Это подтверждается проекцией значений параметров ячеек на координатную плоскость $a_{\text{экп.}} - R_A$, (см. рис. 3).

В расположении точек на рис. 3 есть одна странность. В пределах значений $R_A = 1,46 \div 1,72 \text{ \AA}$ нет ни одного известного карбида. Удалось выяснить, что в это пустое место попадают многие элементы, исключенные нами как малоперспективные для образования карбидов-перовскитов, а именно: Np, U, Li, Cd, Sn, Hf, Hg, Zr, Mg, Pu, Sc, In, Tl.

Более детально геометрическая область существования кубических карбидов-перовскитов представлена на рис. 4 в координатах $R_B - R_A$.

Считается, что в образовании фаз Cu_3Au решающую роль играет геометрический фактор, а внедряющиеся атомы (например, углерод) оказывают стабилизирующее воздействие на структуру [24].

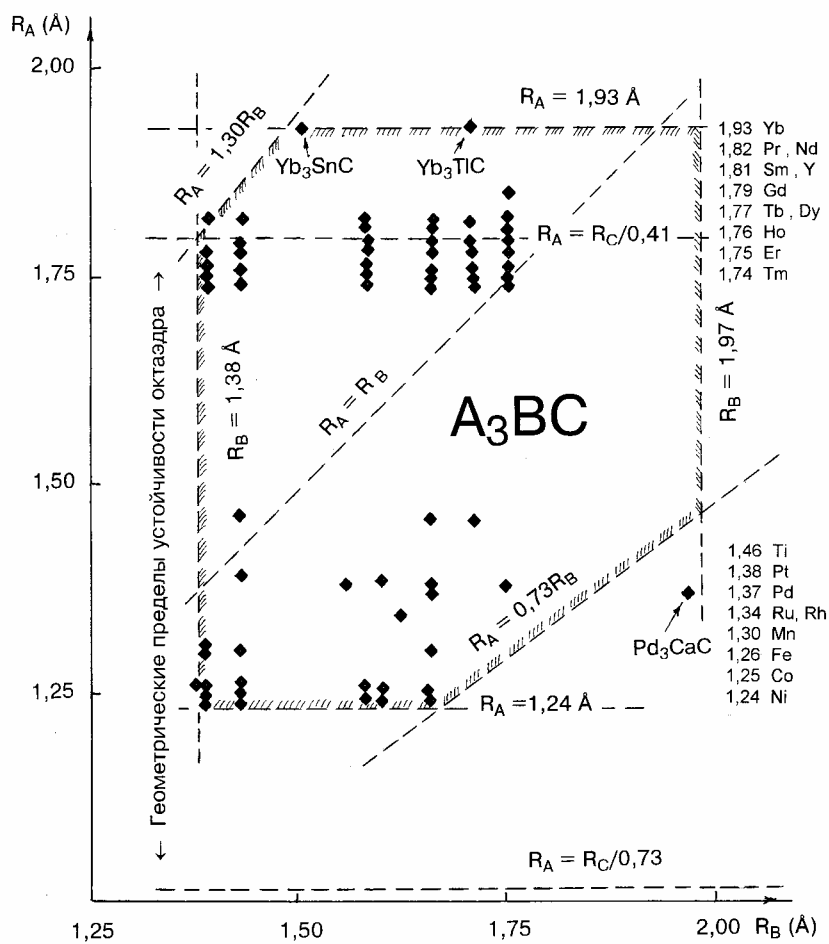
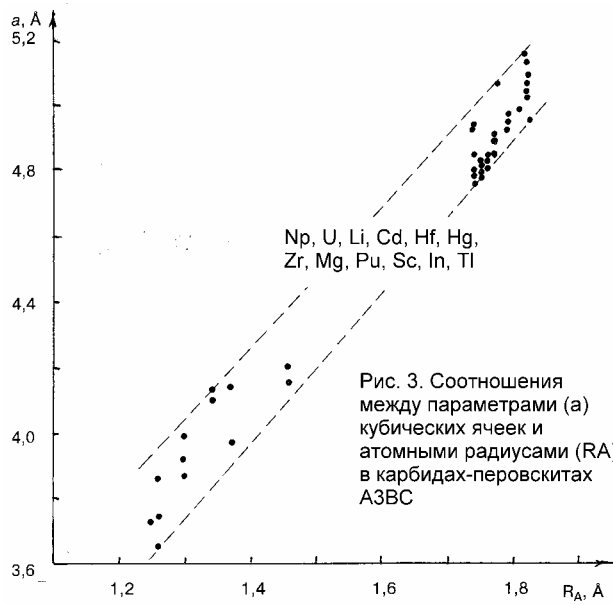


Рис. 4. Геометрическая область существования карбидов-антиперовскитов A_3BC

Большинство элементов, около 70, классифицируются как металлы, но все они различаются по строению и физическим свойствам. Для учета этих различий разделим их на группы в соответствии с расположением в таблице Менделеева и рекомендации Н. Сабо [5]. (Символы элементов перечислены по возрастанию атомных радиусов)

Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs).

Щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Группа скандия (Sc, Y, La, Ac).

Лантаниды (Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Sm, Nd, Pr, Ce, Yb, Eu).

Группа титана (Ti, Zr, Hf, Th).

Актиниды (Np, U, Pu, и др.).

Группа ванадия (V, Nb, Ta).

Группа хрома (Cr, Mo, W).

Группа марганца (Mn, Tc, Re).

Семейство железа (Fe, Co, Ni).

Платиновые металлы (Rh, Ru, Ir, Os, Pd, Pt).

Группа меди (Cu, Ag, Au).

Группа цинка (Zn, Cd, Hg).

Группа алюминия (Ga, Al, In, Tl).

Группа углерода (Si, Ge, Sn, Pb)..

Группа азота (As, Sb, Bi).

Теперь все структурные данные соединений A_3BC можно представить в виде шахматной диаграммы, где каждая клеточка соответствует составу соединения. По вертикали располагаются атомы А (строки), по горизонтали – атомы В (столбцы). Все атомы разбиты на группы, в порядке, представленном выше, в пределах группы они расположены по мере увеличения атомных радиусов. Получилась большая таблица площадью $\sim 70 \times 70$ клеток (это 4900 потенциальных составов), которую трудно представить в формате препринта. Поэтому мы ее здесь не приводим.

Не все химические элементы способны образовывать карбиды. В структурах составов A_3BC атомы В и С, как правило, не соприкасаются (см. табл. 2). И это является еще одним доказательством, что в образовании фаз внедрения главенствующую роль исполняют атомы А. Свойства этого атома в первую очередь и определяют образование карбида.

Цинк, кадмий, висмут, кремний, германий, серое олово, индий, ртуть образуют структуры с разными числами сильных и слабых связей. И из-за этой анизотропии, заложенной в структурах этих металлов, образование высокосимметричной плотной упаковки затруднено. Марганец и хром кристаллизуются в трех модификациях, каждая из которых имеет необычную структуру [25]. Поэтому можно считать, что образование кубических структур с участием этих элементов маловероятно, хотя карбиды и возможны (других составов и с другими структурами). Щелочные металлы образуют нестойкие карбиды, похожие по строению на соединения

графита с галогенами. В ряде составов карбиды не образуются, а при нагревании все формы углерода восстанавливают окислы, при этом выделяются свободные металлы, это относится к Zn, Cd, Cu, Pb, Sb и др.

Для металлов: Ta, Nb, V, W, Mo, Cr (в качестве атомов А в составах A_3BC) карбидов неизвестно. Каждый из этих металлов в отдельности способен образовывать карбиды, но в силу каких-то обстоятельств в виде A_3BC они пока не получены. Но известно, что эти металлы образуют тройные карбиды других составов и с другой структурой. Это соединения A_4B_2C со структурой анти- K_2MgF_4 . Структуры их перовскитоподобны, слоистые, содержат между перовскитными пакетами прослойку.

Карбиды технеция и рения неизвестны [5]. В книге [5] сказано, что карбиды металлов IIб подгруппы (Zn, Cd, Hg) «вообще неизвестны». Металлы IVб подгруппы (Ge, Sn, Pb) карбидов не образуют. Но в составах A_3BC известны карбиды с участием Zn, Cd, Ge, Sn, Pb в качестве атомов В. В синтезированных карбидах A_3BC атомы А и В разные, т.е. нам не встретились инвертированные составы вида B_3AC . Что это? Случайность или закономерность? В составах A_3B такие антиподы есть.

Таким образом, из “шахматной” диаграммы можно исключить строки с элементами А, как маловероятные для образования карбидов-перовскитов: Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Au, Ag, Cu, Hg, Cd, Zn, Bi, Sb, As, Pu, U, Np. По этой же причине можно сократить столбцы (атомы В) почти со всеми этими элементами. As, Eu – велики по размерам. Исключим строки с элементами: W, Mo, Cr, как образующие карбиды других составов. Такому исключению подверглись около 30 элементов. В уменьшенном виде шахматная диаграмма представлена в разделе 2.6 на рис. 6. Каждая клеточка в ней соответствует составу, в котором по геометрическим условиям существования плотной упаковки возможно образование структуры карбида-перовскита. Но мы сделаем прогноз наиболее вероятных новых соединений.

2.5. Прогноз новых карбидов

Представим, что образование карбидов-перовскитов происходит за счет заполнения углеродом пустых металлических октаэдров. Геометрически легко предвидеть, что, в первую очередь, структурой предшественницей должна быть кристаллическая решетка типа Cu_3Au . И это подтверждается структурными данными. В таблице. 3 приведены известные структуры-предшественницы карбидов-перовскитов в соответствующих составах A_3B . Основными предшественницами карбидов-перовскитов можно считать структуры типов Cu_3Au , Ni_3Sn , $CuAu$. Структура типа Ni_3Sn это гексагональный политип по отношению к кубической структуре Cu_3Au , и в ней октаэдры соединены гранями. При внедрении углерода происходит перестройка в расположении октаэдров, из-за возрастания отталкивания между соседними углеродами они соединяются вершинами и образуют объемный каркас. Подобная картина наблюдается и среди ион-

ных перовскитов. Но структуры типов Cu_3Au , Ni_3Sn , CuAu не единственные с пустыми октаэдрами. Структуры Cu_3Au и CuAu относятся к семейству меди [3]. На рис. 5 представлено это семейство.

Таблица. 3. Структуры A_3BC и соответствующие им составы A_3B . Обозначения: R_{\square} радиус октаэдрической пустоты.

Структуры A_3BC			Структуры A_3B			
A_3BC	Простр. группа	$R_{\square}(\text{Å})$	A_3B	Тип	Простр. группа	$R_{\square}(\text{Å})$
Fe_3GaC	$Pm\bar{3}m$	0,610	Fe_3Ga	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,582
Nd_3GaC	$Pm\bar{3}m$	0,745	Nd_3Ga	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	
$\text{Ni}_3\text{AlC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,568	Ni_3Al	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,546
				CuAu	$P4/mmm$	
$\text{Ni}_3\text{GaC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,558	Ni_3Ga	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,552
$\text{Ni}_3\text{GeC}_{0,15}$	$Pm\bar{3}m$	0,550	Ni_3Ge	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,547
Rh_3PuC	$Pm\bar{3}m$	0,709	Rh_3Pu	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,673
$\text{Y}_3\text{AlC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,629	Y_3Al	Cu_3Au	$Pm\bar{3}m$	0,599
$\text{Pt}_3\text{AlC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,665	Pt_3Al	CuAu	$P4/mmm$	
Fe_3GeC	$Pm\bar{3}m$	0,570	Fe_3Ge	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	
Fe_3SnC	$Pm\bar{3}m$	0,670	Fe_3Sn	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,670
$\text{Mn}_3\text{GeC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,635	Mn_3Ge	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,585
$\text{Mn}_3\text{SnC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,694	Mn_3Sn	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,705
Nd_3AlC	$Pm\bar{3}m$	0,660	Nd_3Al	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	
$\text{Ni}_3\text{InC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,650	Ni_3In	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,641
Ti_3AlC	$Pm\bar{3}m$	0,615	Ti_3Al	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,580
$\text{Ti}_3\text{InC}_{0,5}$	$Pm\bar{3}m$	0,640	Ti_3In	Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	0,605

Из табл. 3 видно, что при внедрении углерода в металлический октаэдр происходит увеличение параметра кубической ячейки на 1 - 2 %. Для структур типа Ni_3Sn размер $R_{\square} = 0,580 \text{ Å}$ можно считать минимально допустимым для формирования кубического карбида. Для структур типа Cu_3Au этот параметр может быть $\geq 0,550 \text{ Å}$. Максимальный размер октаэдрической пустоты не может превышать атомного радиуса углерода $0,74 \text{ Å}$. Исходя из этих пределов можно рассчитать радиусы октаэдрических пустот в структурах-предшественницах. Что мы и сделали.

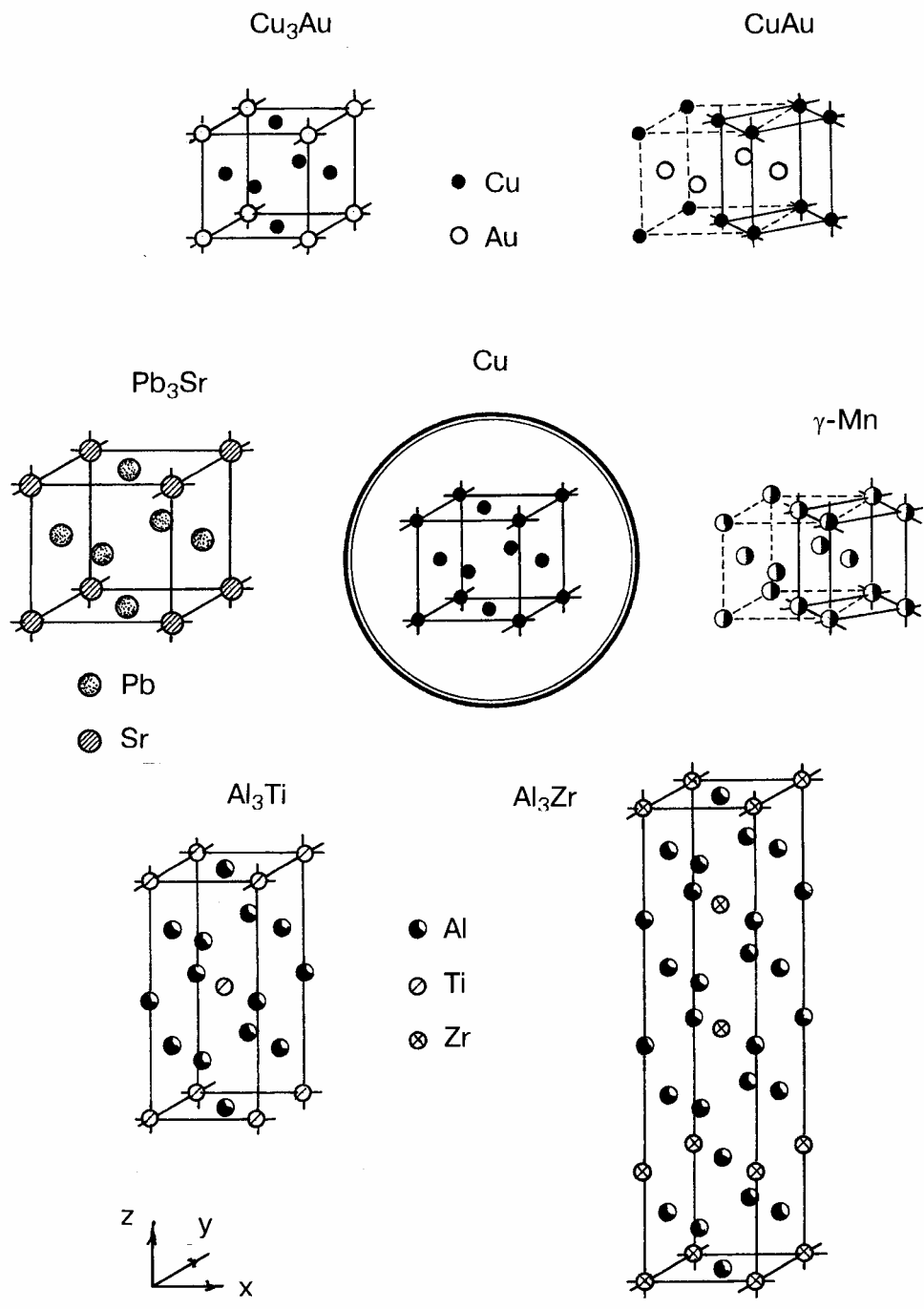


Рис. 5. Структуры семейства меди

Результаты показали, что по геометрическим условиям ~140 известных структур типа Cu_3Au пригодны для формирования карбидов-перовскитов. Но учитывая ограничения в способности атомов образовывать карбиды этого состава, число “структур-предшественниц” сокращается примерно на половину. Среди структур типа Ni_3Sn предшественниками могут быть порядка 20 представителей. У структур типов Pb_3Sr , CuAu , Cu , Al_3Ti подходящих предшественников мало. В структурах типа Al_3Zr металлический октаэдр сильно деформирован и для образования карбидов-перовскитов они не пригодны.

Ассортимент вероятных кубических карбидов-перовскитов приведен в табл. 4, где представлены рассчитанные для них параметры элементарных ячеек и напряженности связей.

Таблица 4. Прогноз соединений АЗВС с кубической структурой

A3BC	RA(A)	RB(A)	a/расч. (Å)	t	μ (A-C)%	μ (A-A)%	μ (A-B)%
Sm3GaC	1,81	1,39	5,00	0,890	-1,9	-2,3	10,5
Gd3GaC	1,79	1,39	4,96	0,891	-2,0	-2,0	10,2
Tb3GaC	1,77	1,39	4,92	0,893	-2,1	-1,8	10,0
La3AlC	1,87	1,43	5,13	0,897	-1,8	-3,1	9,8
Ce3AlC	1,83	1,43	5,04	0,900	-1,9	-2,6	9,3
Pr3AlC	1,82	1,43	5,02	0,900	-2,0	-2,5	9,2
Sm3AlC	1,81	1,43	5,00	0,901	-2,0	-2,4	9,1
Ti3GaC	1,46	1,39	4,25	0,919	-3,4	3,0	5,5
Pd3GaC	1,38	1,39	4,08	0,927	-3,7	4,6	4,2
Pd3GeC	1,38	1,39	4,08	0,927	-3,7	4,6	4,2
Pt3GaC	1,38	1,39	4,08	0,927	-3,7	4,6	4,2
Pt3MoC	1,38	1,39	4,08	0,927	-3,7	4,6	4,2
Pt3ZnC	1,38	1,39	4,08	0,927	-3,7	4,6	4,2
Mn3PtC	1,3	1,38	3,91	0,932	-4,2	6,4	3,2
Rh3WC	1,34	1,4	3,99	0,934	-4,0	5,4	3,1
Ti3AuC	1,46	1,44	4,25	0,935	-3,4	2,9	3,6
Mn3GaC	1,3	1,39	3,91	0,935	-4,2	6,3	2,8
Ni3PtC	1,24	1,38	3,78	0,938	-4,5	7,9	2,1
Pd3AlC	1,38	1,43	4,08	0,940	-3,8	4,5	2,6
Co3MoC	1,25	1,39	3,80	0,941	-4,4	7,6	1,8
Ce3SnC	1,83	1,58	5,03	0,941	-2,1	-2,8	4,3
Ni3MoC	1,24	1,39	3,78	0,942	-4,5	7,8	1,7
Pt3AgC	1,38	1,44	4,08	0,943	-3,8	4,5	2,2
Co3WC	1,25	1,4	3,80	0,944	-4,5	7,6	1,4

A3BC	RA(A)	RB(A)	a/расч. (Å)	t	μ (A-C)%	μ (A-A)%	μ (A-B)%
Pd3NbC	1,38	1,45	4,08	0,947	-3,8	4,5	1,8
Pt3NbC	1,38	1,45	4,08	0,947	-3,8	4,5	1,8
Pd3TaC	1,38	1,46	4,08	0,950	-3,9	4,4	1,5
Pd3TiC	1,38	1,46	4,08	0,950	-3,9	4,4	1,5
Pt3TiC	1,38	1,46	4,08	0,950	-3,9	4,4	1,5
Ir3NbC	1,35	1,45	4,01	0,950	-4,0	5,1	1,3
Ir3TaC	1,35	1,46	4,01	0,954	-4,0	5,1	0,9
Ir3TiC	1,35	1,46	4,01	0,954	-4,0	5,1	0,9
Rh3TaC	1,34	1,46	3,99	0,955	-4,1	5,3	0,8
Rh3TiC	1,34	1,46	3,99	0,955	-4,1	5,3	0,8
Ce3InC	1,83	1,66	5,02	0,963	-2,2	-2,9	1,8
Pd3NpC	1,38	1,5	4,07	0,963	-3,9	4,4	0,0
Pt3NpC	1,38	1,5	4,07	0,963	-3,9	4,4	0,0
Fe3TiC	1,26	1,46	3,82	0,965	-4,5	7,2	-0,7
Co3TaC	1,25	1,46	3,80	0,966	-4,6	7,4	-0,9
Co3TiC	1,25	1,46	3,80	0,966	-4,6	7,4	-0,9
Pd3UC	1,38	1,53	4,07	0,974	-4,0	4,3	-1,1
Ce3TlC	1,83	1,71	5,02	0,977	-2,3	-3,0	0,3
Rh3UC	1,34	1,53	3,99	0,979	-4,2	5,2	-1,8
Ru3UC	1,34	1,53	3,99	0,979	-4,2	5,2	-1,8
Sm3TlC	1,81	1,71	4,98	0,979	-2,4	-2,7	0,0
Ti3SnC	1,46	1,58	4,24	0,980	-3,7	2,7	-1,4
Pt3CdC	1,38	1,56	4,07	0,984	-4,0	4,3	-2,2
La3PbC	1,87	1,75	5,10	0,984	-2,2	-3,5	-0,3
Ti3HgC	1,46	1,6	4,24	0,986	-3,7	2,6	-2,1
Ce3PbC	1,83	1,75	5,02	0,988	-2,4	-3,0	-0,9
Y3PbC	1,81	1,75	4,98	0,990	-2,4	-2,8	-1,2
Pt3SnC	1,38	1,58	4,07	0,990	-4,1	4,2	-2,8
Pt3HfC	1,38	1,59	4,07	0,994	-4,1	4,2	-3,2
Dy3PbC	1,77	1,75	4,89	0,995	-2,6	-2,3	-1,8
Pd3HgC	1,38	1,6	4,07	0,997	-4,1	4,2	-3,5
Ir3HfC	1,35	1,59	4,00	0,998	-4,2	4,8	-3,7
Rh3HfC	1,34	1,59	3,98	0,999	-4,3	5,1	-3,9
Ir3ZrC	1,35	1,6	4,00	1,001	-4,3	4,8	-4,1
Mn3SnC	1,3	1,58	3,90	1,001	-4,5	6,0	-4,4
Rh3ZrC	1,34	1,6	3,98	1,002	-4,3	5,0	-4,3
Pd3PuC	1,38	1,62	4,06	1,004	-4,1	4,1	-4,2

A3BC	RA(A)	RB(A)	a/расч. (Å)	t	μ (A-C)%	μ (A-A)%	μ (A-B)%
Pt3PuC	1,38	1,62	4,06	1,004	-4,1	4,1	-4,2
Ni3SnC	1,24	1,58	3,77	1,010	-4,9	7,4	-5,5
Pd3ScC	1,38	1,64	4,06	1,010	-4,2	4,1	-4,9
Pt3ScC	1,38	1,64	4,06	1,010	-4,2	4,1	-4,9
Rh3ScC	1,34	1,64	3,98	1,016	-4,4	5,0	-5,6
Ni3ZrC	1,24	1,6	3,77	1,017	-4,9	7,4	-6,2
Ti3PbC	1,46	1,75	4,23	1,035	-3,9	2,4	-6,9
Pd3LuC	1,38	1,74	4,06	1,044	-4,3	3,9	-8,1
Pd3ErC	1,38	1,75	4,06	1,047	-4,4	3,9	-8,4
Pd3PbC	1,38	1,75	4,06	1,047	-4,4	3,9	-8,4
Pt3HoC	1,38	1,76	4,05	1,050	-4,4	3,9	-8,7
Ir3DyC	1,35	1,77	3,99	1,059	-4,6	4,5	-9,6
Mn3PbC	1,3	1,75	3,88	1,060	-4,8	5,6	-10,0
Pd3GdC	1,38	1,79	4,05	1,060	-4,4	3,8	-9,6
Pd3ThC	1,38	1,8	4,05	1,064	-4,4	3,8	-9,9
Pd3YC	1,38	1,81	4,05	1,067	-4,5	3,8	-10,2
Pt3YC	1,38	1,81	4,05	1,067	-4,5	3,8	-10,2
Pd3NdC	1,38	1,82	4,05	1,071	-4,5	3,8	-10,5
Rh3ThC	1,34	1,8	3,97	1,071	-4,7	4,7	-10,7
Pd3CeC	1,38	1,83	4,05	1,074	-4,5	3,8	-10,8

2.6. Заключение

Известные и прогнозируемые карбиды-перовскиты, обозначенные геометрическими символами, представлены на рис. 6.

Есть возможность синтезировать порядка 80 новых карбидов-перовскитов. Число вероятных новых соединений этого типа значительно больше. Например, в составах с участием в качестве атомов В редкоземельных элементов. У прогнозируемых соединений величины напряженностей связей в пределах дозволённых значений. Связи (A-C), как и положено, всегда сжаты. Но много соединений с растянутыми связями (A-A) и (A-B), т.е. способных к структурным фазовым переходам при понижении температуры.

Большой интерес исследователей к кристаллам ионных перовскитов вызван изучением в них структурных фазовых переходов и физических свойств в области этих переходов при изменении термодинамических условий.

Рис. 6. Известные (◆) и прогнозируемые (◇) карбиды-перовскиты

RB →	Mg	Ca	Sc	Y	La	Lu	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Sm	Nd	Pr	Ce	Yb	Ti	Hf	Zr	
RA ↑	1,60	1,97	1,64	1,81	1,87	1,74	1,74	1,75	1,76	1,77	1,77	1,79	1,81	1,82	1,82	1,83	1,93	1,46	1,59	1,60	
La	1,87				◆																
Y	1,81			◆																	
Sc	1,64		◆																		
Yb	1,93																◆				
Ce	1,83															◆					
Nd	1,82													◆							
Pr	1,82														◆						
Sm	1,81												◆								
Gd	1,79											◆									
Dy	1,77									◆											
Tb	1,77										◆										
Ho	1,76								◆												
Er	1,75							◆													
Tm	1,74						◆														
Lu	1,74				◆																
Th	1,80																				
Zr	1,60																			◆	
Hf	1,59																		◆		
Ti	1,46																	◆			
Ta	1,46																				
Nb	1,45																				
V	1,34																				
Re	1,37																				
Tc	1,36																				
Mn	1,30																				
Fe	1,26																			◇	
Co	1,25	◆																		◇	
Ni	1,24	◆																		◇	
Pt	1,38	◆	◇	◇					◇										◇	◇	
Pd	1,37		◆	◇	◇	◇		◇				◇		◇		◇			◇		
Os	1,35																				
Ir	1,35									◇									◇	◇	◇
Ru	1,34																				
Rh	1,34			◇															◇	◇	◇
Tl	1,71																				
In	1,66																				
Al	1,43																				
Ga	1,39																				
Pb	1,75																				
Sn	1,58																				
Ge	1,39																				
Si	1,34																				

Рис. 6. Известные (◆) и прогнозируемые (◇) карбиды-перовскиты

Th	Np	U	Pu	Nb	Ta	Mo	W	Pt	Zn	Cd	Hg	Ga	Al	In	Tl	Ge	Sn	Pb	RB →
1,80	1,50	1,53	1,62	1,45	1,46	1,39	1,40	1,38	1,39	1,56	1,60	1,39	1,43	1,66	1,71	1,39	1,58	1,75	RA ↑
													◇					◇	1,87 La
													◆					◇	1,81 Y
																			1,64 Sc
																	◆		1,93 Yb
													◇	◇	◇			◇	1,83 Ce
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,82 Nd
												◇	◇	◆	◆		◆	◆	1,82 Pr
												◇	◆	◆	◆		◆	◆	1,81 Sm
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,79 Gd
												◆	◆	◆	◆		◆	◇	1,77 Dy
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,77 Tb
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,76 Ho
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,75 Er
												◆	◆	◆	◆		◆	◆	1,74 Tm
																			1,74 Lu
◆																			1,80 Th
																			1,60 Zr
																			1,59 Hf
											◇	◇	◆	◆	◆		◇	◇	1,46 Ti
																			1,46 Ta
																			1,45 Nb
																			1,34 V
																			1,37 Re
																			1,36 Tc
									◆			◇	◆	◆		◆	◇	◇	1,30 Mn
								◆	◆			◆	◆	◆		◆	◆		1,26 Fe
					◇		◇	◆	◆			◆	◆	◆		◆	◆		1,25 Co
						◇		◇	◆			◆	◆	◆		◆	◇		1,24 Ni
									◆	◇		◆	◆	◆		◇	◆	◆	1,38 Pt
◇	◇	◇	◇	◇	◇				◇	◇		◇	◇	◆		◇	◆	◇	1,37 Pd
																			1,35 Os
					◇														1,35 Ir
		◇	◆		◇														1,34 Ru
◇		◇	◆		◇		◇												1,34 Rh
																			1,71 Tl
																			1,66 In
																			1,43 Al
																			1,39 Ga
																			1,75 Pb
																			1,58 Sn
																			1,39 Ge
																			1,34 Si

Из карбидов-перовскитов нам известен только один представитель с фазовым переходом. Mn_3ZnC , кубический при комнатной температуре, при 77 К имеет тетрагональное искажение структуры. Будут ли другие кристаллы иметь фазовые переходы при понижении температуры, и в каких составах она будет сохраняться кубической? В табл. 2 приведены структурные данные для известных, в таблице 4 – для прогнозируемых карбидов-перовскитов и рассчитанные напряженности связей между атомами.

Напомним, что главную роль в образовании карбидов-перовскитов играет слой атомов состава A_3B , а в слое – атом А. Рассмотрим ближайшее окружение атома А в кубической решетке. В слое A_3B атом А находится в кубооктаэдрическом окружении из четырех атомов В и восьми атомов А [4В + 8А]. Когда в структуру внедряется углерод, его два атома занимают позиции в центрах квадратных граней кубооктаэдра и оказываются ближайшими к центральному атому А (см. рис. 7).

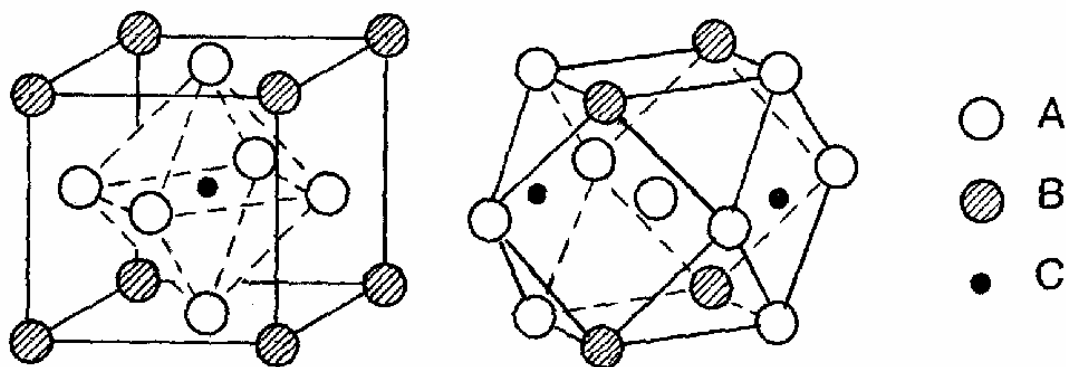


Рис. 7. Элементарная ячейка карбида-перовскита и координационный полиэдр атома А

Таким образом, при идеальном сочетании размеров атомов ($R_A = R_B$ и $R_C = 0,41R_A$) атом А имеет окружение из 14 соседей: [2С + 4В + 8А]. Связь А-С должна быть всегда умеренно сжатой (до 10%). При большем сжатии структура не будет кубической. При положительной напряженности структура тоже не может существовать, углероду в октаэдре из атомов А слишком свободно. Итак, если в окружении атома А все связи умеренно сжаты (КЧ = 14), структура карбида-перовскита наиболее устойчива. Таких представителей среди известных составов – 17 (см. табл. 2).

В Mn_3ZnC (см. табл.2) сжата только одна связь Mn-С (А-С), а связи Mn-Mn (А-А) и Mn-Zn (А-В) растянуты. Здесь реализуется другой крайний вариант неустойчивости структуры. Слои A_3B не могут смириться с тем, что атом углерода их раздвинул. Поэтому кристаллическая решетка при понижении температуры искажается. И скорее всего это должно происходить за счет сближения атомов А в слоях A_3B , т.е. за счет поворотов

октаэдров CA_6 , подобно тому, как это происходит в ионных структурах [1, 2]. Среди известных соединений фазовые переходы могут произойти в Fe_3PtC , $Fe_3ZnC_{0,5}$, Mn_3AlC , $Mn_3GeC_{0,5}$. В качестве атомов А в этих составах выступают пока только два элемента: Fe и Mn.

В окружении атомов А может реализоваться и два промежуточных варианта координации: $KЧ = 6 (2C + 4B)$ и $KЧ = 10 (2C + 8A)$. Такие варианты координации должны повлиять на устойчивость структур и на физические свойства соединений, но пока об этом трудно сделать заключения.

Конечно, все наши выводы основаны на геометрических принципах, заложенных в кристаллохимических радиусах. А они – результат статистики и не отличаются большой точностью по абсолютным величинам. Поэтому вероятность реализации заключений не равна 100%, но думаем, что она не меньше половины.

На рис. 8 на основании максимальных и минимальных значений кристаллохимических радиусов атомов представлены возможные области существования ионных и интерметаллических структур составов A_mB_n на фоне геометрических пределов устойчивости координационных многогранников. Видно, что геометрическое место расположения структур типа Cu_3Au и структур карбидов-перовскитов занимает часть возможной области существования металлических структур. Но это место находится на пересечении областей существования ионных и металлических фаз. Может быть поэтому закономерности образования и изменения структур ионных перовскитов и перовскитов-карбидов во многом сходны. Значит в этих и других кристаллах, расположенных на пересечении областей, при однотипной структуре возможно изменение физических свойств в широких пределах: от диэлектрических до металлических. А может быть возможно и сочетание этих свойств в одном кристалле. Например, в слоистом перовскитоподобном с большим количеством слоев в пакетах.

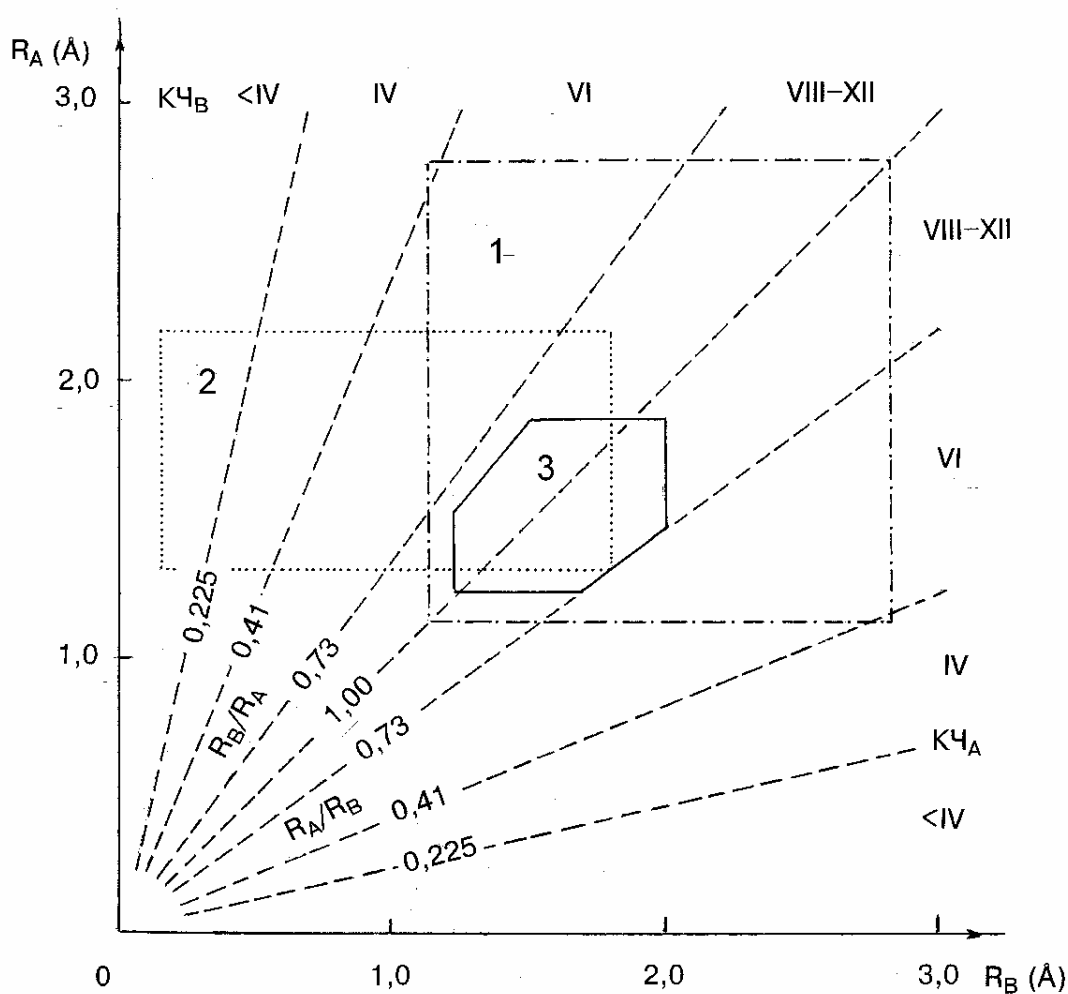


Рис. 8. Геометрические пределы существования металлических и ионных структур в соединениях $A_m B_n$.
 1. Интерметаллические структуры.
 2. Ионные структуры.
 3. Структуры типа Cu_3Au .

3. Нитриды

3.1. Анализ структур и закономерности их образования

В простых составах нитриды это соединения азота с электроположительными элементами, главным образом с металлами. По типу химической связи между атомами нитриды могут быть подразделены на три основные группы: ионные, ковалентные и металлические [6].

К ионным относятся нитриды сильно электроположительных металлов I и II групп периодической системы элементов, атомы которых имеют внешние s -электроны (щелочные, щелочноземельные, металлы подгрупп Cu и Zn).

Ковалентные нитриды образуются при соединении с азотом металлов и неметаллов, атомы которых имеют внешние p -электроны (с B, Al, Si, Ga, Ge и т.д.).

Металлоподобные нитриды (фазы внедрения) образуются металлами переходных групп, атомы которых имеют недостроенные d - или f -

электронные оболочки и образуют более сложные составы, не отвечающие обычным валентностям.

Структуры известных нам соединений A_3BN представлены в таблице 5. Самые симметричные из них имеют кубическую антиперовскитную структуру. Азот находится в центре кубической элементарной ячейки в октаэдрическом окружении из атомов А, заполняющих центры граней. Атомы В расположены в вершинах ячейки. Такая кристаллическая решетка, как и в карбидах, является антиподом структуры перовскита.

Таблица 5. Структуры соединений A_3BN

(с - кубическая структура, с' – искаженная структура)

A_3BN	Литература	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, β, γ , Тип	Z
Ca_3AsN	[26]	$Pbnm$	6,730	6,7246	9,5402	с'	4
Ca_3BiN	[27]	c	4,89				1
Ca_3GeN	[27]	c	4,76				1
Ca_3PbN	[27]	c	4,951				1
Ca_3SbN	[27]	c	4,85				1
$Cr_3GaN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,875				1
Cr_3GaN	[28]	c	3,875				1
Cr_3GeN	[4]	$P\bar{4}2_1m$	5,375		4,012	Cr_3GeN	2
Cr_3PN	[4]	$Cmcm$	3,047	9,833	7,224	Re_3B	
$Fe_3GeN_{0,51}$	[4]	$I4/mcm$	5,231		7,658	Cr_3AsN	4
Fe_3NiN	[4]	$Pm3m$	3,790				1
$Fe_3PdN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,850				1
Fe_3PtN	[4]	$Pm3m$	3,857				1
$Mn_{3,1}Hg_{0,9}N$	[4]	$Pm3m$	4,069			Fe_4C	1
Mn_3AgN	[28]	c	4,019				1
$Mn_3AgN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	4,019				1
$Mn_3As_{0,525}Sb_{0,475}N$	[4]	$Fmmm$	8,398	8,275	8,328		
Mn_3AuN	[28]	c	4,023				1
Mn_3CuN	[4]	$P4/mmm$	3,915		3,853	< 145 K	1
Mn_3CuN	[4]	$Pm3m$	3,907			> 145 K	1
Mn_3CuN	[28]	c	3,906				1
Mn_3GaN	[28]	c	3,898				1
$Mn_3GaN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,898				1
Mn_3HgN	[28]	c	4,072				1
Mn_3PdN	[28]	c	3,979				1
Mn_3PtN	[28]	c	3,968				1
Mn_3RhN	[28]	c	3,928				1

A_3BN	Литература	Простр. группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α, β, γ , Тип	Z
Mn_3SnN	[28]	c	4,058				1
Nd_3AlN	[4, 11]	$Pm3m$	4,910				1
Nd_3AlN	[28]	c	4,910				1
Nd_3GaN	[28]	c	5,063				1
Nd_3InN	[28]	c	4,949				1
Nd_3PbN	[28]	c	5,067				1
Nd_3SnN	[28]	c	5,057				1
Nd_3TiN	[28]	c	4,957				1
$Ni_3InN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	3,840				1
Ti_3AlN	[4, 29]	$Pm3m$	4,1120				1
Ti_3InN	[28]	c	4,190				1
$Ti_3InN_{0,5}$	[4]	$Pm3m$	4,190				1
Ti_3TiN	[4, 16]	$Pm3m$	4,189				1
Ti_3TiN	[28]	c	4,191				1
V_3GaN	[4]	$Cmcm$	2,950	10,30	7,931	Re_3B	4
V_3GeN	[4]	$Cmcm$	3,010	10,30	7,793	Re_3B	4
Zr_3AlN	[4]	$Cmcm$	3,369	11,49	8,982		4
Zr_3AlN	[4, 30]	m	5,988	8,966	3,367	$\beta=106,4$	

Химическая связь в металлоподобных нитридах очень прочна благодаря участию в связях между атомами металлов и азота не только внешних s -электронов, но и глубоко расположенных d - и f -электронов недостроенных оболочек. Вследствие этого нитриды переходных металлов весьма тугоплавки, обладают высокой твердостью, металлическими электро- и теплопроводностью, химической стойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. Многие металлоподобные нитриды являются сверхпроводниками. температуры перехода в сверхпроводящее состояние составляют: для NbN 15 К, для MoN 12 К.

Среди нитридов A_3BN есть структуры с металлическим и ионно-ковалентным характером связей. Поэтому в них, в зависимости от состава, в первом случае главенствующую роль должен играть слой A_3B , во втором – октаэдр NA_6 , но доказательство этому мы покажем чуть позже. В нитридах A_3BN азотом заполняются октаэдры, состоящий из атомов A .

Не все металлы способны образовывать нитриды, но об этой неспособности их мало сведений. Известно, что олово и свинец не образуют нитридов [5]. Азот не растворяется в твердом и жидком золоте до температуры $1300^\circ C$, но известны два нитрида золота: $Au_3N \cdot 1,5H_2O$ и Au_3N_2 . Оба нитрида – взрывчатые вещества [31]. О непосредственных соединениях As , Sb , Bi с азотом достоверных сведений тоже нет [31]. Практически никаких сведений о соединениях платиноидов с азотом тоже

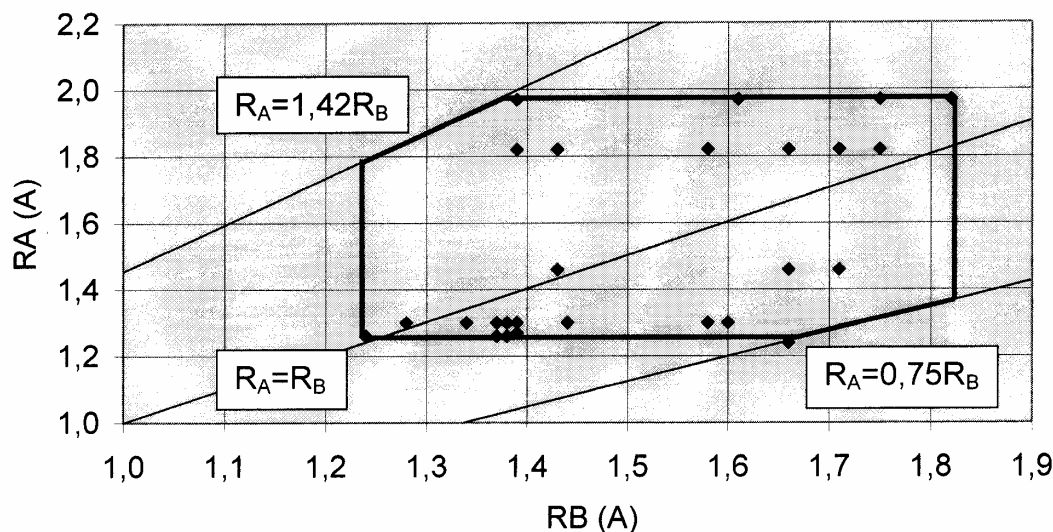
нет. Растворение азота в Pd не обнаружено до 1400⁰C. Только при анализе некоторых платиноидов найдены ничтожные примеси азота [31]. Так, что активного взаимодействия азота с этими металлами нет.

Таким образом элементы: Sn, Pb, Au, As, Sb, Bi, Rh, Ru, Ir, Os, Pd, Pt в нитридах A₃BN не могут занимать позиции А.

При прогнозе фаз внедрения из перечня атомов А можно исключить элементы: Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg как образующие ионные структуры, и В, Al, Si, Ga, Ge как образующие структуры с ковалентными связями [31].

В качестве условия образования фаз внедрения среди нитридов в монографии [31] приводится геометрический критерий R_N: R_M ≤ 0,59. При атомном радиусе азота в шестикратном окружении 0,68 Å, радиус металла в основной структуре должен быть: R_M ≥ 1,15 Å. Такому условию удовлетворяют все известные металлы. Значит нитриды по геометрическим условиям должны быть широко распространены среди интерметаллических составов.

Рис. 9. Область существования нитридов-перовскитов



Геометрическая область существования перовскитоподобных нитридов A₃BN представлена на рис. 9. Она построена на основании известных структур, с использованием величин атомных радиусов [18], в координатах R_B – R_A. Границы существования структур можно выразить условиями (в ангстремах):

$$0,75 \leq \frac{R_A}{R_B} \leq 1,42; \quad 1,24 \leq R_B \leq 1,82; \quad 1,26 \leq R_A \leq 1,97$$

На рис. 9 нанесены все известные нам нитриды-перовскиты независимо от типа межатомных связей. Из геометрических представлений структура типа перовскита идеальна, когда радиусы атомов А и В одинаковы (слой A₃В плоский), а размер атома, находящегося в октаэдриче-

ской позиции (в нашем случае азота) равен радиусу вписанного шара, т.е. $R_N = (\sqrt{2}-1)R_A = 0,41R_A$.

Из этого соотношения можно определить максимально допустимый радиус атома А для октаэдрической упаковки.

Для фаз внедрения (радиусы атомные):

$$R_A = R_N/0,41 = 0,68/0,41 = 1,66 \text{ \AA}.$$

Для ионных структур (радиусы ионные):

$R_A = 1,5/0,41 = 3,66 \text{ \AA}$. Это значит, что область существования, представленную на рис. 9, можно разделить на две части значением $R_A = 1,66 \text{ \AA}$. Для ионных нитридов-перовскитов практически ограничений на размер атома А нет. Таким образом возможно образование структур в составах: A_3AsN , A_3SbN , A_3BiN с $A = Sr^{2+}$ и Ba^{2+} .

Таблица 5. Структуры соединений A_3BN

A_3BN	R_B	R_A	$a_{\text{эксп.}} (A)$	ош. %	$a'_{\text{расч.}}$	t	эксперимент			расчет		
							A-B	A-A	A-N	A-B	A-A	A-N
$Ni_3InNO_{0,5}$	1,66	1,24	3,84	-2,0	3,762	1,071	-6,4	9,5	0,0	-8,3	7,2	-2,0
Ti_3TiN	1,71	1,46	4,189	1,0	4,229	1,051	-6,6	1,4	-2,1	-5,7	2,4	-1,2
Mn_3HgN	1,6	1,3	4,072	-4,4	3,895	1,039	-0,7	10,7	2,8	-5,0	5,9	-1,6
Ti_3InN	1,66	1,46	4,19	1,0	4,233	1,034	-5,1	1,4	-2,1	-4,1	2,5	-1,1
Mn_3SnN	1,58	1,3	4,058	-4,0	3,896	1,032	-0,4	10,3	2,5	-4,4	5,9	-1,6
Nd_3PbN	1,75	1,82	5,067	-1,4	4,997	1,013	0,3	-1,6	1,3	-1,0	-2,9	-0,1
Nd_3TiN	1,71	1,82	4,957	0,9	5,000	1,001	-0,7	-3,7	-0,9	0,1	-2,9	0,0
Nd_3InN	1,66	1,82	4,949	1,1	5,003	0,987	0,5	-3,9	-1,0	1,6	-2,8	0,1
Mn_3AgN	1,44	1,3	4,019	-2,8	3,906	0,981	3,7	9,3	1,5	0,8	6,2	-1,4
$Mn_3AgNO_{0,5}$	1,44	1,3	4,019	-2,8	3,906	0,981	3,7	9,3	1,5	0,8	6,2	-1,4
Mn_3AuN	1,44	1,3	4,023	-2,9	3,906	0,981	3,8	9,4	1,6	0,8	6,2	-1,4
Cr_3GaN	1,39	1,27	3,875	-0,8	3,846	0,967	3,0	7,9	-0,6	2,2	7,0	-1,4
Fe_3PtN	1,38	1,26	3,857	-0,8	3,825	0,965	3,3	8,2	-0,6	2,4	7,3	-1,4
Nd_3SnN	1,58	1,82	5,057	-0,9	5,009	0,965	5,2	-1,8	1,1	4,2	-2,7	0,2
Mn_3GaN	1,39	1,3	3,898	0,3	3,910	0,964	2,4	6,0	-1,6	2,8	6,3	-1,3
$Fe_3PdNO_{0,5}$	1,37	1,26	3,85	-0,6	3,826	0,961	3,5	8,0	-0,8	2,8	7,3	-1,4
Mn_3PtN	1,38	1,3	3,968	-1,4	3,911	0,960	4,7	7,9	0,2	3,2	6,3	-1,2
Ti_3AlN	1,43	1,46	4,112	3,3	4,249	0,958	0,6	-0,4	-3,9	4,0	2,9	-0,7
Mn_3PdN	1,37	1,3	3,979	-1,7	3,911	0,956	5,4	8,2	0,5	3,6	6,4	-1,2
Mn_3RhN	1,34	1,3	3,928	-0,4	3,914	0,946	5,2	6,8	-0,8	4,8	6,4	-1,2
Mn_3CuN	1,28	1,3	3,907	0,3	3,918	0,924	7,1	6,2	-1,3	7,4	6,5	-1,1
Nd_3AlN	1,43	1,82	4,91	2,2	5,020	0,922	6,8	-4,6	-1,8	9,2	-2,5	0,4
Fe_3NiN	1,24	1,26	3,79	1,2	3,835	0,914	7,2	6,3	-2,3	8,5	7,6	-1,2
Nd_3GaN	1,39	1,82	5,063	-0,8	5,023	0,911	11,5	-1,7	1,3	10,6	-2,4	0,5

В Mn_3CuN < 145 К структура имеет тетрагональное искажение [4]. В ней, как в карбиде Mn_3ZnC [14], связь А-N сжата, а связи А-В и А-А растянуты. Если судить по величинам напряженностей связей, то в известных соединениях: Cr_3GaN , Fe_3PtN , Fe_3PdN , Fe_3NiN , Mn_3GaN , Mn_3PdN при понижении температуры должны быть структурные фазовые переходы.

В табл. 5 приведены напряженности связей, рассчитанные по экспериментальным параметрам ячеек, и для сравнения приведены значения, полученные из рассчитанных параметров. Расхождение между напряженностями по абсолютной величине составляет до 2 % по абсолютной величине. Но знаки напряженностей, как правило, совпадают. И по комбинации знаков напряженностей связей можно судить об устойчивости структур.

3.2. Прогноз нитридов-антиперовскитов

На рис. 10 геометрическими символами представлены структуры нитридов A_3BN с металлическим типом связей. Каждому соединению отведена клеточка на пересечении значений атомных радиусов для атомов А и В. Ассортимент атомов ограничен известными составами.

Рис. 10. Прогноз нитридов-антиперовскитов (фаз внедрения)

	RB	Ni	Cu	Ru	Pd	Pt	Ga	Ge	Al	Ag	Au	As	Sn	Hg	Sb	In	Tl	Pb	Bi
	→	1,24	1,28	1,34	1,37	1,38	1,39	1,39	1,43	1,44	1,44	1,48	1,58	1,60	1,61	1,66	1,71	1,75	1,82
	RA ↑																		
Ca	1,97							◆	◇	◇		◆	◆		◆	◇	◇	◆	◆
Ce	1,83				◇	◇	◇		◇	◇						◇	◇	◇	
Nd	1,82				◇	◇	◆		◆	◇			◆			◆	◆	◆	
Pr	1,82				◇	◇	◇		◇	◇			◇			◇	◇	◇	
Sm	1,81				◇	◇	◇		◇	◇			◇			◇	◇	◇	
Zr	1,60								◆										
Ti	1,46	◇	◇		◇	◇	◇	◇	◆	◇			◇		◇	◆	◆	◇	◇
V	1,34						◆	◆											
Mn	1,30	◇	◆	◆	◆	◆	◆		◇	◆	◆		◆	◆	◇	◇	◇		
Cr	1,27	◇	◇		◇	◇	◆	◆	◇	◇			◇		◇	◇	◇		
Fe	1,26	◆	◇		◆	◆	◇	◆	◇	◇			◇		◇	◇			
Co	1,25		◇		◇	◇	◇		◇	◇			◇		◇	◇			
Ni	1,24	·	◇		◇	◇	◇		◇	◇			◇		◇	◆			

Типы структур



$CaTiO_3$ (с)



Прогноз



Др. типов



А = В



Главную роль в образовании структур нитридов, как и в карбидах, выполняет атом А. Путем перебора неизученных комбинаций составов, находящихся в пределах области существования структур, сделан прогноз новых нитридов. К числу вероятных атомов А добавлен кобальт и несколько редкоземельных элементов, по размерам близких к атому неодима.

Из таблицы 5 видно, что в составах A_3BN реализуются не только фазы внедрения. В Ca_3AsN , Ca_3SbN , Ca_3BiN составы соответствуют общей формуле $A^{2+}_3B^{3-}N^{3-}$. Эти соединения имеют ионно-ковалентный тип связей. В ионных нитридах-антиперовскитах, при участии двухвалентного катиона А, в составе должно быть два трехвалентных аниона. А на это, кроме азота (N^{3-}) способны только три элемента из группы азота: As, Sb, Bi. Так, что ассортимент вероятных соединений будет не очень велик (см. табл. 6).

Таблица 6. Нитриды с ионным типом связей

A_3BN	R_B	R_A	а (А)эксп.	а (А)расч.	Ош. %	$l_{(A-B)}$	R_A+R_B (Å)	μ %	μ %	μ %
								A-B	A-A	A-N
Ca_3BiN^*	2,5	1	4,89	4,85	-0,9	3,457	3,5	-2,1	71,3	-3,1
Ca_3SbN^*	2,4	1	4,85	4,80	-1,1	3,429	3,4	-0,2	69,6	-4,0
Ca_3AsN	2,2	1		4,70				3,9	66,2	-6,0
Sr_3BiN	2,5	1,18		5,17				-0,7	54,9	-3,5
Sr_3SbN	2,4	1,18		5,12				1,2	53,5	-4,4
Sr_3AsN	2,2	1,18		5,03				5,1	50,6	-6,2
Ba_3BiN	2,5	1,35		5,48				0,6	43,4	-3,9
Ba_3SbN	2,4	1,35		5,43				2,4	42,2	-4,8
Ba_3AsN	2,2	1,35		5,33				6,2	39,6	-6,4

*Значения параметров кубических ячеек для этих соединений определены авторами по трем рефлексам, приведенным в [27]

В таблице 6 представлены структурные параметры для предполагаемых нитридов-антиперовскитов с ионным типом связей. Параметр кубической ячейки рассчитывался по формуле, выведенной для галоидных перовскитов: $a = 0,481R_B + 1,228R_N + 1,802R_A$. Ионный радиус N^{3-} принят равным 1,5 Å. Радиусы Bi^{3-} , Sb^{3-} , As^{3-} определены нами по структурным данным других родственных антиструктур. Отклонение рассчитанных параметров от экспериментальных значений для двух известных нитридов порядка -1%. Оказалось, что в кубических ионных нитридах-перовскитах есть одна особенность: связи А-А всегда «растянуты». Катионы А не соприкасаются, азот, находящийся в центре октаэдров

из катионов A^{2+} велик. Кубическая структура сохраняется за счет связей А-Н и А-В. В предполагаемых составах только для Sr_3BiN это условие выполняется. В остальных составах (см. табл. 6) связи А-В растянуты. Значит в них образование кубической кристаллической решетки маловероятно. Перечисленные нитриды могут образоваться, но структуру будут иметь искаженную.

3.3. Заключение

Есть вероятность синтеза порядка 80 новых кубических металлоподобных нитридов-перовскитов. При необходимости параметры элементарных ячеек металлоподобных нитридов можно рассчитать по формуле, полученной для карбидов-перовскитов, но максимальная ошибка по сравнению с известными параметрами выше, чем для карбидов, и составляет $\pm 3\%$ ($\pm 0,15\text{\AA}$).

Таблица 7. Прогноз нитридов-перовскитов

A_3BN	R_A (Å)	R_B (Å)	a расч.	t	Напряженности связей		
					μ	μ	μ
					(A-B)%	(A-A)%	(A-N)%
Ca_3AlN	1,97	1,43	5,341	0,910	11,1	-4,2	0,8
Ca_3AgN	1,97	1,44	5,340	0,913	10,7	-4,2	0,8
Ca_3InN	1,97	1,66	5,324	0,971	3,7	-4,5	0,5
Ca_3TiN	1,97	1,71	5,321	0,985	2,2	-4,5	0,4
Ce_3PdN	1,83	1,37	5,046	0,904	11,5	-2,5	0,5
Ce_3PtN	1,83	1,38	5,045	0,907	11,1	-2,5	0,5
Ce_3GaN	1,83	1,39	5,044	0,910	10,8	-2,6	0,5
Ce_3AlN	1,83	1,43	5,041	0,921	9,3	-2,6	0,4
Ce_3AgN	1,83	1,44	5,041	0,924	9,0	-2,6	0,4
Ce_3SnN	1,83	1,58	5,030	0,964	4,3	-2,8	0,2
Ce_3InN	1,83	1,66	5,025	0,986	1,8	-2,9	0,1
Ce_3TiN	1,83	1,71	5,021	1,000	0,3	-3,0	0,0
Ce_3PbN	1,83	1,75	5,018	1,012	-0,9	-3,1	0,0
Nd_3PdN	1,82	1,37	5,024	0,905	11,4	-2,4	0,5
Nd_3PtN	1,82	1,38	5,023	0,908	11,0	-2,4	0,5
Nd_3AgN	1,82	1,44	5,019	0,925	8,9	-2,5	0,4
Pr_3PdN	1,82	1,37	5,024	0,905	11,4	-2,4	0,5
Pr_3PtN	1,82	1,38	5,023	0,908	11,0	-2,4	0,5
Pr_3GaN	1,82	1,39	5,023	0,911	10,6	-2,4	0,5
Pr_3AlN	1,82	1,43	5,020	0,922	9,2	-2,5	0,4
Pr_3AgN	1,82	1,44	5,019	0,925	8,9	-2,5	0,4

A ₃ BN	R _A (Å)	R _B (Å)	a pacч.	t	(A-B)%	(A-A)%	(A-N)%
Pr ₃ SnN	1,82	1,58	5,009	0,965	4,2	-2,7	0,2
Pr ₃ InN	1,82	1,66	5,003	0,987	1,6	-2,8	0,1
Pr ₃ TiN	1,82	1,71	5,000	1,001	0,1	-2,9	0,0
Pr ₃ PbN	1,82	1,75	4,997	1,013	-1,0	-2,9	-0,1
Sm ₃ PdN	1,81	1,37	5,003	0,906	11,2	-2,3	0,5
Sm ₃ PtN	1,81	1,38	5,002	0,909	10,9	-2,3	0,4
Sm ₃ GaN	1,81	1,39	5,001	0,911	10,5	-2,3	0,4
Sm ₃ AlN	1,81	1,43	4,998	0,923	9,1	-2,4	0,4
Sm ₃ AgN	1,81	1,44	4,998	0,926	8,7	-2,4	0,4
Sm ₃ SnN	1,81	1,58	4,988	0,966	4,0	-2,6	0,2
Sm ₃ InN	1,81	1,66	4,982	0,988	1,5	-2,7	0,0
Sm ₃ TiN	1,81	1,71	4,978	1,003	0,0	-2,8	0,0
Sm ₃ PbN	1,81	1,75	4,975	1,014	-1,2	-2,8	-0,1
Ti ₃ NiN	1,46	1,24	4,263	0,895	11,6	3,2	-0,4
Ti ₃ CuN	1,46	1,28	4,260	0,908	9,9	3,2	-0,5
Ti ₃ PdN	1,46	1,37	4,254	0,938	6,3	3,0	-0,6
Ti ₃ PtN	1,46	1,38	4,253	0,941	5,9	3,0	-0,6
Ti ₃ GaN	1,46	1,39	4,252	0,945	5,5	3,0	-0,6
Ti ₃ GeN	1,46	1,39	4,252	0,945	5,5	3,0	-0,6
Ti ₃ AgN	1,46	1,44	4,249	0,961	3,6	2,9	-0,7
Ti ₃ SnN	1,46	1,58	4,239	1,007	-1,4	2,6	-1,0
Ti ₃ SbN	1,46	1,61	4,236	1,017	-2,4	2,6	-1,0
Ti ₃ PbN	1,46	1,75	4,226	1,064	-6,9	2,3	-1,3
Ti ₃ BiN	1,46	1,82	4,221	1,087	-9,0	2,2	-1,4
Mn ₃ NiN	1,3	1,24	3,921	0,910	9,1	6,6	-1,0
Mn ₃ GeN	1,3	1,39	3,910	0,964	2,8	6,3	-1,3
Mn ₃ AlN	1,3	1,43	3,907	0,978	1,2	6,2	-1,3
Mn ₃ SbN	1,3	1,61	3,894	1,042	-5,4	5,9	-1,7
Mn ₃ InN	1,3	1,66	3,890	1,060	-7,1	5,8	-1,8
Mn ₃ TiN	1,3	1,71	3,887	1,078	-8,7	5,7	-1,8
Cr ₃ NiN	1,27	1,24	3,857	0,913	8,6	7,3	-1,1
Cr ₃ CuN	1,27	1,28	3,854	0,927	6,8	7,3	-1,2
Cr ₃ PdN	1,27	1,37	3,847	0,960	3,0	7,1	-1,4
Cr ₃ PtN	1,27	1,38	3,846	0,964	2,6	7,1	-1,4
Cr ₃ AlN	1,27	1,43	3,843	0,982	0,6	7,0	-1,5
Cr ₃ AgN	1,27	1,44	3,842	0,986	0,2	6,9	-1,5
Cr ₃ SnN	1,27	1,58	3,832	1,037	-4,9	6,7	-1,7
Cr ₃ SbN	1,27	1,61	3,830	1,047	-6,0	6,6	-1,8

A ₃ BN	R _A (Å)	R _B (Å)	a pacч.	t	(A-B)%	(A-A)%	(A-N)%
Cr ₃ InN	1,27	1,66	3,826	1,066	-7,7	6,5	-1,9
Cr ₃ TiN	1,27	1,71	3,823	1,084	-9,3	6,4	-2,0
Fe ₃ CuN	1,26	1,28	3,832	0,929	6,7	7,5	-1,2
Fe ₃ GaN	1,26	1,39	3,824	0,969	2,0	7,3	-1,4
Fe ₃ AlN	1,26	1,43	3,821	0,983	0,4	7,2	-1,5
Fe ₃ AgN	1,26	1,44	3,821	0,987	0,0	7,2	-1,5
Fe ₃ SnN	1,26	1,58	3,811	1,038	-5,1	6,9	-1,8
Fe ₃ SbN	1,26	1,61	3,808	1,049	-6,2	6,8	-1,8
Fe ₃ InN	1,26	1,66	3,805	1,067	-7,9	6,7	-1,9
Co ₃ CuN	1,25	1,28	3,811	0,930	6,5	7,8	-1,3
Co ₃ PdN	1,25	1,37	3,804	0,963	2,7	7,6	-1,4
Co ₃ PtN	1,25	1,38	3,804	0,966	2,2	7,6	-1,5
Co ₃ GaN	1,25	1,39	3,803	0,970	1,8	7,5	-1,5
Co ₃ GeN	1,25	1,39	3,803	0,970	1,8	7,5	-1,5
Co ₃ AlN	1,25	1,43	3,800	0,985	0,2	7,5	-1,6
Co ₃ AgN	1,25	1,44	3,799	0,988	-0,1	7,4	-1,6
Co ₃ SnN	1,25	1,58	3,789	1,040	-5,3	7,2	-1,8
Co ₃ SbN	1,25	1,61	3,787	1,051	-6,4	7,1	-1,9
Co ₃ InN	1,25	1,66	3,783	1,069	-8,1	7,0	-2,0
Ni ₃ CuN	1,24	1,28	3,789	0,931	6,3	8,0	-1,3
Ni ₃ PdN	1,24	1,37	3,783	0,964	2,5	7,8	-1,5
Ni ₃ PtN	1,24	1,38	3,782	0,968	2,1	7,8	-1,5
Ni ₃ GaN	1,24	1,39	3,782	0,971	1,7	7,8	-1,5
Ni ₃ GeN	1,24	1,39	3,782	0,971	1,7	7,8	-1,5
Ni ₃ AlN	1,24	1,43	3,779	0,986	0,1	7,7	-1,6
Ni ₃ AgN	1,24	1,44	3,778	0,990	-0,3	7,7	-1,6
Ni ₃ SnN	1,24	1,58	3,768	1,042	-5,5	7,4	-1,9
Ni ₃ SbN	1,24	1,61	3,766	1,053	-6,6	7,4	-1,9

4. Литература

1. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Новосибирск. "Наука". 1981. 266 с.
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск. "Наука". 1997. 216 с.
3. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ. 1954. 492 с.
4. 1997. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN. V. 1.30.
5. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт. Изд-во АН Венгрии. 1969. 504 с.
6. Краткая химическая энциклопедия. М.: "Советская энциклопедия". Т. 2. 1963; Т. 3. 1964.
7. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: "Металлургия". 1968. 300 с.
8. Ahn Kyungsoo., Gibson B.J., Kremer R.K., et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, № 26. P. 5446–5453.
9. He T., Huang Q., Ramirez A.P. et al. // Nature. 2001. V. 411, № 6333. P. 54–56.
10. Шенин И.Р., Ивановский А.Л. // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 1. С. 180–183.
11. Haschke H., Nawotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1967. Bd. 98, № 6. S. 2157–2163.
12. Haschke H., Nawotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1966. Bd. 97. S. 1469–1471.
13. Бокий Г.Б., Вульф Б.К., Смирнова Н.Л. // Журнал структурной химии. 1961. Т. 2, № 1. С. 74–111.
14. Butters R., Myers H. // Philos. Mag. 1955. V. 46. P 132–143.
15. Haschke H., Nawotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1967. Bd. 98, S. 273–275.
16. Haschke H., Nawotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 436–438.
17. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. 248 с.
18. Современная кристаллография. Том 2. / Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.: "Наука". 1979. 360 с.
19. Безносиков Б.В. Расчет параметров элементарных ячеек в структу-

- рах ионных кристаллов. Препринт № 632 Ф. Красноярск. ИФ СО АН СССР. 1990. 32 с.
20. Безносиков Б.В. // Кристаллография. 1993. Т. 38, № 2. С. 189–194.
 21. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. A32, № 5. P. 751–767.
 22. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: “Наука”. 1977. 288 с.
 23. Крипякевич П.И. // Журнал структурной химии. 1963. Т. 4, № 1. С. 117–136 и № 2. С. 282–299.
 24. Пирсон У.Б. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Пер. с англ. 1977. Часть 1. 420 с. Часть 2. 472 с.
 25. Паулинг Л. Природа химической связи. Пер. с англ. М.-Л.: Госуд. Научно-технич. Изд-во химич. Литературы. 1947.- 440 с.
 26. Chren M.Y., DiSalvo F.J., Parise J.B., Goldstone J.A. // J. Solid State Chem. 1992. V. 96. P. 426–435.
 27. Powder diffraction file (PDF). Alphabetical indexes inorganic phases. Seits 1–49. USA, Pennsylvania, International Centre for Diffraction Data. 2001
 28. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев. “Наукова думка”. 1974. 456 с.
 29. Schuster J. // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. P. 260–265.
 30. Schuster J., Bauer J., Debuigne J. // J. Nucl. Mater. 1983. V. 116. P. 131–135.
 31. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев. “Наукова думка”. 1969. 380 с.

