

01,07

Электронная структура, механическая и динамическая стабильность гексагональных субкарбидов M_2C ($M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$): *ab initio* расчеты

© Д.В. Суетин, И.Р. Шеин

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: suetin@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2017 г.)

Посредством *ab initio* расчетов были изучены свойства серии гексагональных (Fe_2N -подобных) субкарбидов M_2C , где $M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$, и рассчитаны их равновесные структурные параметры, электронные свойства, фазовая стабильность, константы упругости, модули сжатия, сдвига и Юнга, сжимаемость, индикатор Пуга, коэффициент Пуассона, индексы упругой анизотропии, а также твердость, температура Дебая, скорости звука, низкотемпературная теплоемкость. На основании полученных данных установлено, что все эти субкарбиды механически устойчивы, однако их энергии формирования E_{form} относительно смеси d -металла и графита положительны. Кроме того, расчет фононных спектров этих субкарбидов показал наличие отрицательных мод, что указывает на их динамическую нестабильность. Таким образом, успешный синтез данных карбидов при нормальных условиях маловероятен.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45370.214

1. Введение

Недавно карбиды тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов VII–VIII групп ($M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$) привлекли к себе значительное внимание исследователей после публикации Оно и др. [1] об успешном синтезе карбида платины PtC при высоком давлении с использованием техники лазерного нагрева ячейки с алмазными наковальнями. Основной технологический интерес в системах $M-C$ представляет разработка новых материалов с улучшенной функциональностью — особенно с высокой твердостью и минимальной сжимаемостью, см. обзор [2]. Подобного рода ожидания следуют из основополагающего принципа, согласно которому сверхтвердые материалы могут быть синтезированы путем объединения небольших атомов, таких как B, C или N, имеющих сильную ковалентную составляющую в межатомных взаимодействиях с переходными металлами [3–5].

Тем не менее, до сих пор, несмотря на значительные усилия экспериментаторов, была успешно изготовлена лишь очень ограниченная группа карбидов $4d$ -, $5d$ -металлов. Основная причина заключается в том, что энергии формирования этих карбидов положительны [2] и следовательно их синтез является нетривиальной задачей. Действительно, известные фазы: PtC [1], Re_2C [6–9] и RuC [10] были получены только в условиях высокой температуры и высокого давления. С теоретической точки зрения, в последнее время было проведено большое количество расчетов для предсказания структурных, когезионных, электронных, механических и т. д. свойств этих материалов [2]. Следует отметить, что большинство этих работ посвящено стехиометрическим ($C/M = 1$) монокарбидам MC , для которых обсуждалась сравнительная стабильность их различных гипотетических полиморфов, см., например, [2, 11–20].

Гораздо меньше информации имеется о сверх- ($C/M > 1$) и субстехиометрических ($C/M < 1$) карбидах тяжелых $4d$ -, $5d$ -металлов [21–28]. Одним из наиболее интересных результатов является тот факт, что для некоторых субкарбидов M_4C энергия формирования $E_{form} < 0$ [24] и, таким образом, в отличие от монокарбидов MC с $E_{form} > 0$, углеродная стехиометрия может являться основным фактором, определяющим успешный синтез этих материалов.

Недавно был получен новый гексагональный субкарбид Ru_2C (с кристаллической структурой типа Fe_2N) при высокой температуре и высоком давлении с помощью метода лазерного нагрева алмазной ячейки с алмазными наковальнями [29]. Авторы данной работы также полагают, что изоэлектронный и изоструктурный субкарбид осмия может быть синтезирован с помощью аналогичного подхода.

Основываясь на этих результатах, в настоящей работе мы с использованием методов первопринципной зонной теории провели сравнительное изучение свойств гексагональных (с кристаллической структурой типа Fe_2N) субкарбидов M_2C , где $M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir$ и Pt . Были получены оптимизированные параметры решетки, теоретическая плотность, энергии формирования и когезии, независимые константы упругости (C_{ij}), модули сжатия (B), сдвига (G) и Юнга (Y), индексы упругой анизотропии, а также коэффициенты Пуассона (ν) и индикатор Пуга (B/G), говорящий о хрупком/пластичном поведении. Также были определены другие фундаментальные свойства с использованием вышеупомянутых механических величин: температура Дебая (θ_D), средняя скорость звука (v_m) и коэффициент низкотемпературной решеточной теплоемкости (β). Кроме того, были проанализированы особенности электронной структуры,

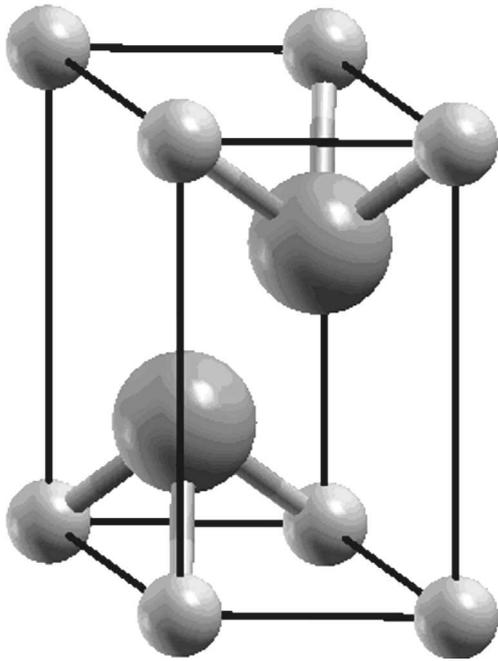


Рис. 1. Гексагональный Fe_2N тип кристаллической структуры субкарбидов M_2C ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$), используемый в FLAPW-GGA расчетах. Большие сферы обозначают М-атомы, маленькие сферы — С-атомы.

фононных частот и межатомных взаимодействий исследуемых материалов.

2. Модели и метод расчетов

Моделируемые субкарбиды M_2C рассматривались в гексагональной структуре типа Fe_2N (пространственная группа № 164), состоящей из двух слоев атомов М, чередующихся со слоями, составленными атомами углерода, как показано на рис. 1. Были взяты соответствующие атомные позиции М: $2d$ ($1/3, 2/3; z_{\text{M}}$) и С: $1a$ ($0; 0; 0$).

Наши расчеты были выполнены с помощью скалярно-релятивистского полно-потенциального метода присоединенных плоских волн со смешанным базисом APW+lo (LAPW), реализованным в программном пакете WIEN2k [30]. Для обменно-корреляционного потенциала была использована обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) в виде PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [31]. Корректность использования GGA поправки обеспечивается слабыми электронными корреляциями в рассматриваемых системах M_2C с металлической проводимостью и путем сравнения полученных результатов с имеющимися теоретическими расчетами [29]. Базисный набор волновых функций, устанавливаемый внутри каждой МТ сферы, подразделялся на остовную и валентную части. Остовные состояния учитывались в релятивистском приближении, имеющими сферически симметричную плотность заряда в МТ сферах. Зарядовая плотность валентных состояний

внутри атомных сфер была разложена в ряд вплоть до $l = 12$. Валентную часть волновых функций выражали в виде потенциала, разложенного по сферическим гармоникам до $l = 5$. Параметр плосковолнового расширения $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ был равен 7.0, для расчетов использовалась сетка с 1500 k точек в зоне Бриллюэна. Значения МТ радиусов были приняты 1.97 а.е. для М и 1.75 а.е. — для С атомов. Сходимость самосогласованных расчетов устанавливалась по условиям минимума полной энергии ($E_{\text{tot}} < 0.01$ мРy) и сил, действующих на атомы ($f_i < 1$ мРy/а.е.). Плотность электронных состояний (ПС) была получена с помощью модифицированного метода тетраэдров [32].

Для определения магнитных свойств субкарбидов M_2C мы провели спин-ограниченные и спин-поляризованные (в ферромагнитной модели упорядочения) расчеты. Полученные результаты показывают, что атомные магнитные моменты очень малы ($\mu < 0.01 \mu_{\text{B}}$), а разностью энергий между немагнитным и ферромагнитным расчетами можно пренебречь. Таким образом, все рассмотренные карбиды M_2C ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) принадлежат к немагнитным системам, и далее приводятся результаты исключительно в спин-ограниченном варианте. Расчеты фононных спектров были выполнены программой VASP в рамках теории DFPT (density functional perturbation theory) [33,34], реализованных в коде PHONOPY [35].

3. Результаты и обсуждение

На первом шаге рассчитывались полные зонные энергии (E_{tot}) в зависимости от объема элементарной ячейки, которые использовались для определения равновесных структурных параметров исследуемых фаз M_2C (табл. 1). Следует отметить, что в зависимости от атомного номера d -металлов, Z , постоянные решетки a и c изменяются немонотонно и противоположным образом, как показано на рис. 2. Максимальный и минимальный объем ячейки V найдены для Pd_2C , Ru_2C и Pt_2C , Os_2C

Таблица 1. Оптимизированные параметры решетки (a, c , в Å), внутренние координаты (z_{M}), объемы элементарной ячейки (V , в Å³) и теоретическая плотность (ρ , в kg/m³) для гексагональных субкарбидов M_2C в сравнении с имеющимися данными [29]

Фаза	a	c	z_{M}	V	ρ
Tc ₂ C	2.8662	4.9227	0.2635	35.02	9853
Ru ₂ C	2.8037	5.0306	0.2675	34.25	10383
	(2.8849 [29])	(4.8769 [29])		(35.15 [29])	
Rh ₂ C	2.8969	4.8384	0.2533	35.16	10286
Pd ₂ C	3.1224	4.4587	0.2615	37.65	9918
Re ₂ C	2.8565	5.0498	0.2718	35.68	17889
Os ₂ C	2.7746	5.2109	0.2769	34.74	18756
Ir ₂ C	2.7917	5.2719	0.2698	35.58	18501
Pt ₂ C	3.3468	4.0055	0.2558	38.85	17187

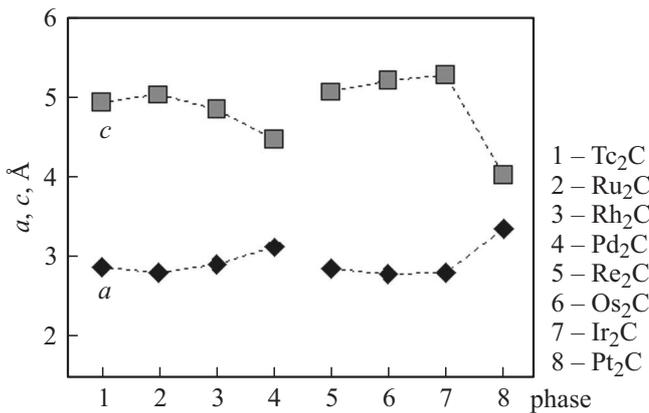


Рис. 2. Рассчитанные равновесные параметры элементарной ячейки для гексагональных субкарбидов M_2C .

для субкарбидов 4*d*- и 5*d*-металлов соответственно. Следовательно, наибольшая плотность ρ имеет место для Ru_2C и Os_2C , табл 1.

Далее оценивалась относительная стабильность изучаемых субкарбидов. Для этого определялись энергии формирования E_{form} M_2C относительно чистых *d*-металлов (*M*) и графита (C^g) в формальной реакции $2M + C^g \rightarrow M_2C$ как:

$$E_{form}(M_2C) = E_{tot}(M_2C) - [2E_{tot}(M) + E_{tot}(C^g)],$$

где E_{tot} — полные энергии соответствующих фаз (в расчете на одну формульную единицу) при оптимизированных структурных параметрах, полученных в наших FLAPW–GGA расчетах. Следует отметить, что в рамках этого определения отрицательная E_{form} указывает на энергетическую выгодность образования стабильных карбидов при заданных реагентах, и наоборот, положительная энергия показывает на фазовую нестабильность.

Кроме того, были рассчитаны энергии когезии (E_{coh}), которые представляют собой меру прочности межатомных взаимодействий атомов в кристаллах и вычислялись как:

$$E_{coh}(M_2C) = E_{tot}(M_2C) - [2E_{at}(M) + E_{at}(C)],$$

где $E_{at}(M,C)$ — энергии свободных атомов 4*d*-, 5*d*-металлов и углерода.

Результаты наших расчетов приведены на рис. 3. Для всех субкарбидов E_{form} положительны, т.е. все эти фазы должны быть неустойчивыми по отношению к смеси исходных реагентов. Следовательно, их синтез с использованием обычных методов будет весьма проблематичным, см. также [29]. В то же время, E_{form} синтезированного Ru_2C выше, чем для Tc_2C и Rh_2C , и становится сравнимой с такой для Re_2C . Это указывает на принципиальную возможность того, что эти субкарбиды могут быть получены за счет использования технологии синтеза высокого давления — высокой температуры (как Ru_2C [29]). В свою очередь, большие положительные энергии формирования для Pd_2C , Os_2C , Ir_2C и

Pt_2C показывают минимальную стабильность этих фаз. В то же время, зависимость энергии когезии изучаемых субкарбидов от атомного номера металла монотонна, рис. 3, и минимальные значения $|E_{coh}|$ получены для Pd_2C и Pt_2C .

Для анализа динамической стабильности данных субкарбидов были определены фоновые частоты и построены дисперсионные фоновые кривые для базового синтезированного карбида Ru_2C , а также наиболее стабильного из рассмотренных карбидов — Rh_2C . Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 4.

Видно, что фоновые спектры содержат всего 9 (3×3) ветвей, из которых 3 акустические и 6 оптических. Для Ru_2C рассчитанный спектр состоит из двух основных областей: высокочастотной и низкочастотной. Первая область представлена тремя верхними оптическими ветвями, которые отделены от второй области, составленной другими тремя оптическими и тремя акустическими ветвями, которые перекрываются друг с другом. Для Rh_2C наблюдается похожая ситуация с той разницей, что отделенными оказываются четыре оптические ветви. Спектр Rh_2C в сравнении с Ru_2C сдвинут по шкале частот вверх, получено максимальное значение фоновой частоты $\sim 75\text{--}80\text{ meV}$. При этом максимальная фоновая частота получается в точке *L* для обоих субкарбидов, см. рис. 4.

Отсутствие отрицательных мод говорит о динамической стабильности соединения при $p = 0$. В данном случае отрицательные моды имеют место быть в большей (Ru_2C) или в меньшей (Rh_2C) степени, что говорит о динамической нестабильности таких субкарбидов. Таким образом, вероятность успешного синтеза данных карбидов при нормальных условиях невелика. Следует отметить, что протяженность отрицательных фоновых мод в зоне Бриллюэна коррелирует с установленным трендом термодинамической стабильности данных систем, см. выше.

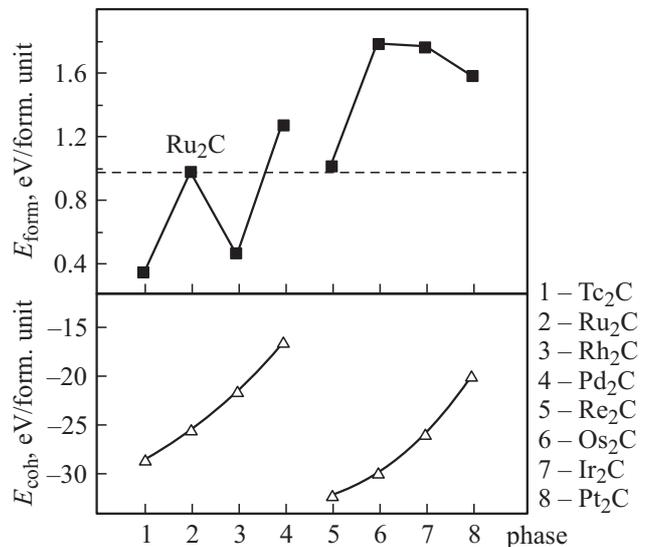


Рис. 3. Рассчитанные энергии формирования и когезии (E_{form} , E_{coh}) для субкарбидов M_2C .

Взаимодействие пересекающихся оптических и акустических фононных мод приводит к теплопередающим акустическим модам, рассеиваемыми низкочастотными акустическими модами, которые могут также понижать теплопроводность [36]. Так что низкочастотная оптическая фононная мода играет очень важную роль в понижении теплопроводности [36]. Оптические моды являются высокодисперсными (рис. 4), и данные оптические ветви способствуют небольшому переносу тепла. Кроме того, можно отметить, что наибольший вклад в акустические ветви вносят атомы группы платины (Ru или Rh) вследствие их более тяжелых масс.

Фононные плотности состояний Ru_2C и Rh_2C в целом схожи, отличия состоят в величине основных пиков и уширения (сужения) частотных зон, рис. 4. Главные пики располагаются в промежутке частот от 0 до 20 meV и связаны с интенсивным взаимодействием между Ru(Rh) и C атомами. В более низкой частотной области пики составлены состояниями атомов группы платины, в то время как атомы углерода определяют высокочастотную область.

Далее проанализируем механические свойства данных субкарбидов. Значения пяти независимых упругих постоянных (C_{ij} , а именно: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44} ,

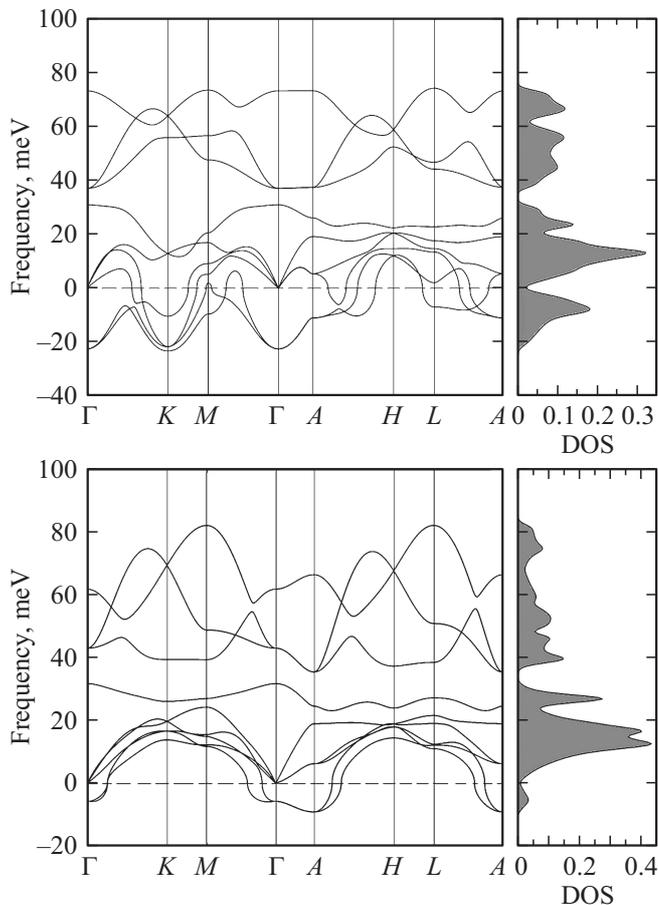


Рис. 4. Фононные дисперсионные кривые и фононные плотности состояний (в states/meV) для Ru_2C (справа) и Rh_2C (слева) карбидов со структурой Fe_2N .

Таблица 2. Рассчитанные упругие константы (C_{ij} , в GPa) для гексагональных субкарбидов M_2C

Фаза	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}^*
Tc_2C	523.5	194.0	269.8	508.7	108.3	164.7
Ru_2C	516.9	183.7	239.3	542.6	112.5	166.6
Rh_2C	369.8	249.7	249.9	392.4	69.5	60.1
Pd_2C	275.2	163.0	189.6	273.4	69.9	56.1
Re_2C	574.2	221.6	287.5	576.2	140.0	176.3
Os_2C	692.1	203.4	235.6	757.6	170.5	244.4
Ir_2C	536.0	207.9	271.3	593.6	85.8	164.0
Pt_2C	388.7	189.6	256.0	272.6	116.0	99.6

Примечание. * $C_{66} = 1/2(C_{11}-C_{12})$.

в то время как $C_{66} = 1/2(C_{11}-C_{12})$), приведенных в табл. 2, были найдены путем применения пяти различных деформаций (моноклинного, триклинного и трехгексагонального типов, см. [37]) к равновесной решетке элементарной ячейки, определяя зависимость изменения энергии от соответствующей деформации. Расчетные значения C_{ij} позволяют проанализировать условия механической устойчивости для рассматриваемых фаз с использованием хорошо известных обобщенных критериев [38] для механически стабильных гексагональных кристаллов: $C_{11} > 0$, $(C_{11}-C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ и $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2(C_{13})^2 > 0$.

Из полученных результатов следует, что все исследованные субкарбиды M_2C удовлетворяют этим условиям. Таким образом, мы можем утверждать, что фазы M_2C механически устойчивы, то есть их свободная энергия Гиббса находится в локальном минимуме по отношению к малым структурным деформациям.

Зависимость упругих постоянных C_{ij} для всех субкарбидов M_2C от числа валентных электронов (n) не является монотонной, табл. 3. В основном фазы с $n = 9$ (Tc_2C , Re_2C) или $n = 10$ (Ru_2C , Os_2C) имеют максимальные значения C_{ij} , в то время как минимальные C_{ij} получаются для Pd_2C и Pt_2C с $n = 12$.

Рассчитанные упругие константы позволяют получить макроскопические механические параметры монокристаллических фаз M_2C , а именно их модули сжатия (B) и сдвига (G) с использованием приближений Фойгта (V) [39] и Реусса (R) [40]. Для гексагональных кристаллов, эти значения определяются следующим образом:

$$B_V = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right),$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}),$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}},$$

$$G_R = \frac{5}{3} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{55}C_{66}}{3B_V C_{55}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{55} + C_{66})}.$$

Таблица 3. Рассчитанные модули сжатия (B , в GPa) и сдвига (G , в GPa), сжимаемость (β , в 1/GPa), модули Юнга (Y , в GPa), отношение Пуассона (ν) и константы Ламе (λ, μ)

Фаза	B_V^*	B_R	B_{VRH}	G_V	G_R	G_{VRH}
Tc ₂ C	335.9	334.6	335.3	131.1	125.6	128.3
Ru ₂ C	322.4	320.6	321.5	139.3	134.9	137.1
Rh ₂ C	292.3	292.0	292.2	65.3	65.0	65.1
Pd ₂ C	212.0	211.4	211.7	57.9	55.0	56.5
Re ₂ C	368.6	367.3	368.0	153.1	150.7	151.9
Os ₂ C	387.9	386.5	387.2	214.9	208.2	211.6
Ir ₂ C	351.8	348.0	349.9	128.1	117.2	122.7
Pt ₂ C	272.6	267.1	269.8	89.5	50.6	70.1
	β	G_{VRH}/B_{VRH}	Y	ν	μ	λ
Tc ₂ C	0.298	0.383	341.5	0.330	1.28	2.50
Ru ₂ C	0.311	0.426	360.0	0.313	1.37	2.30
Rh ₂ C	0.342	0.223	182.0	0.396	0.65	2.49
Pd ₂ C	0.472	0.267	155.6	0.378	0.56	1.74
Re ₂ C	0.272	0.413	401.6	0.319	1.52	2.67
Os ₂ C	0.258	0.546	536.9	0.269	2.12	2.46
Ir ₂ C	0.286	0.351	329.5	0.343	1.23	2.68
Pt ₂ C	0.371	0.260	193.4	0.381	0.70	2.23

Примечание. * в приближениях Фойгта (V), Реусса (R) и Фойгта–Реусса–Хилла (VRH), см. текст.

Далее, так как синтезированные карбиды тяжелых 4d-, 5d-металлов синтезируются и исследуются в качестве поликристаллической керамики [1,6–10,29], полезно оценить упругие параметры для поликристаллических M₂C. Для этой цели широко используется приближение Фойгта–Реусса–Хилла (VRH) [41] в пределе нулевой пористости M₂C керамики. Таким образом, модули сжатия B_{VRH} и модули сдвига G_{VRH} получаются из $B_{V,R}$ и $G_{V,R}$ в простых формах, как $B_{VRH} = 1/2(B_V + B_R)$ и $G_{VRH} = 1/2(G_V + G_R)$.

Тогда усредненная сжимаемость ($\beta_{VRH} = 1/B_{VRH}$), модули Юнга (Y_{VRH}), коэффициент Пуассона (ν) и константы Ламе (μ, λ) можно рассчитать следующим образом:

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

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

$$\mu = \frac{Y_{VRH}}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu Y_{VRH}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

Значения данных величин приводятся в табл. 3, а их основные тенденции проиллюстрированы на рис. 5. Максимальный модуль сжатия B (который представляет собой устойчивость к изменению объема) и минимальная сжимаемость $\beta = 1/B$ имеет место в случае Os₂C, в то время как минимальный B (максимальная β) приходится на Pd₂C. Кроме того рассчитанный модуль сжатия для синтезированного Ru₂C составляет 321.5 GPa и неплохо соответствует значению $B = 302$ GPa, полученному в [29] из уравнения состояния Берча–Марнагана.

Следует отметить, что основная часть модулей B M₂C обратно пропорциональна их постоянным решетки (объемам ячеек V) в соответствии с приближением Коэна $B \sim V^{-k}$ [42]. В свою очередь, самый высокий модуль сдвига G (который представляет собой сопротивление деформации сдвига от внешних сил) обнаруживается также для Os₂C, в то время как сопротивление к сдвиговым деформациям должно быть слабым для Pd₂C. При переходе от пятого к шестому ряду Периодической таблицы значения B и G увеличиваются. В целом для всех субкарбидов выполняется соотношение $B > G$. Это означает, что параметром, ограничивающим механическую стабильность этих материалов, является модуль сдвига G .

Важной механической характеристикой материалов является их хрупкое/пластичное поведение, которое напрямую связано с их обратимой деформацией сжатия и способностью разрушения. Индикатор Пуга (соотношение B/G) является широко используемой мерой податливости [43]: как известно эмпирически, материал ведет себя пластическим образом, если $G/B < 0.5$, и, наоборот, если $G/B > 0.5$, материал демонстрирует хрупкость. Дополнительный полезный критерий хрупкого/пластичного поведения следует из отношения Пуассона ν : для хрупких ковалентных материалов эти значения невелики, в то время как для пластичных металлических материалов ν , как правило, составляет 0.33 [44].

На основании рис. 6, где представлены расчетные значения отношения G/B и ν , можно разделить исследуемые субкарбиды M₂C на две группы (в отношении

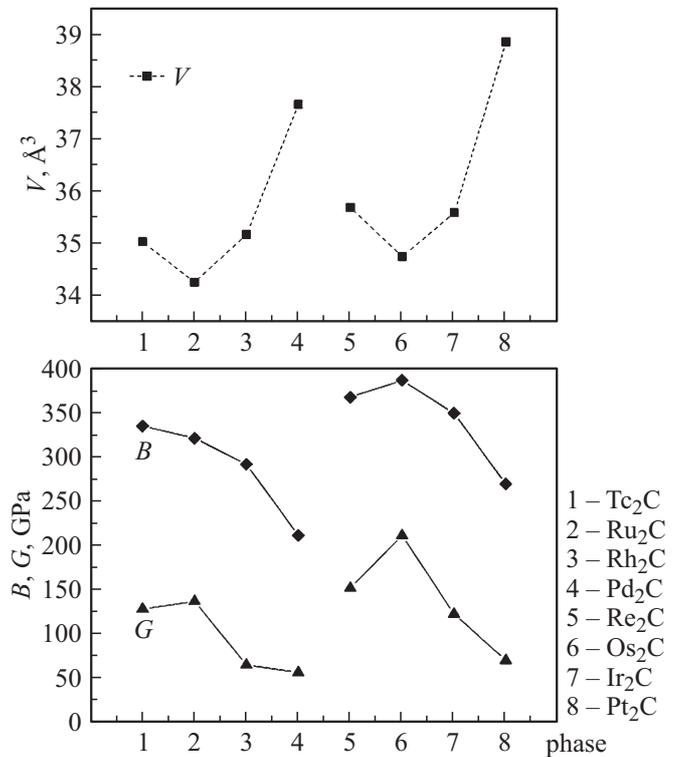


Рис. 5. Рассчитанные объемы элементарной ячейки (V), модули сжатия (B) и модули сдвига (G) для субкарбидов M₂C.

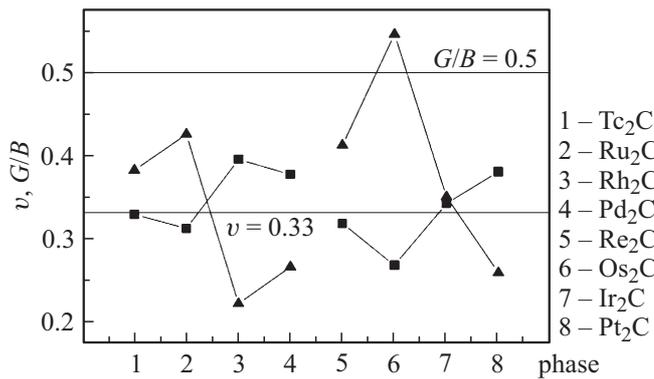


Рис. 6. Рассчитанные индикатор Пуга G/B и отношение Пуассона ν для субкарбидов M_2C .

их хрупкого/пластичного поведения). Первая группа включает в себя только Os_2C , который сочетает в себе хрупкость и металличность (см. далее) — как так называемые МАХ фазы, которые привлекают в настоящее время большое внимание как перспективные материалы, имеющие необычное сочетание керамических и металлических свойств, см. обзоры [45–49]. В свою очередь, другие субкарбиды M_2C , особенно в случае $M = Rh, Pd, Ir$ и Pt , следует рассматривать в качестве типичных пластичных металлических подобных материалов.

Упругая анизотропия (УА) является еще одним важным механическим параметром, связанным с возникновением микротрещин в материалах. Существуют различные способы оценки УА кристаллов (обзор [50]), например, с использованием вычисленных констант C_{ij} , которые являются полезными для количественной оценки УА отдельно при сжатии или при сдвиге.

Для гексагональных кристаллов, так называемое анизотропное отношение [51], равное $A = C_{44}/C_{66}$, может быть применено в качестве индикатора УА при сдвиге, когда изотропный материал имеет коэффициент $A = 1$. Этот показатель указывает (см. табл. 4), что среди исследованных субкарбидов, Ir_2C, Tc_2C и Ru_2C должны проявлять максимальную УА, тогда как $Rh_2C, Pd_2C, Re_2C, Pt_2C$ с $0.7 < A < 1.4$ достаточно близки к изотропному пределу.

Анизотропию сжимаемости для гексагональных кристаллов можно оценить из соотношения линейных коэффициентов сжимаемости k_c/k_a [52]: $k_c/k_a = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) / (C_{33} - C_{13})$, которая является мерой анизотропии для линейной сжимаемости вдоль c - и a -направлений, когда значение $k_c/k_a = 1$ соответствует изотропной сжимаемости. Полученные значения k_c/k_a сопоставимы и изменяются в интервале от 0.62 до 0.84, за исключением Pt_2C (табл. 4): это означает, что сжимаемость вдоль оси c меньше, чем вдоль оси a во всех субкарбидах.

Указанные тенденции в УА M_2C также хорошо подтверждаются эффективными модулями упругости в приближениях Фойгта и Реусса. Например, для количественной оценки упругой анизотропии, используется так

называемый „универсальный“ индекс анизотропии [53]: $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$. Здесь для изотропных кристаллов $A^U = 0$; отклонения от нуля A^U определяет степень УА.

К тому же, так называемую долю УА для кристаллов по сжатию (A_B) и сдвигу (A_G) [54], можно оценить следующим образом:

$$A_B = (B_V - B_R) / (B_V + B_R);$$

и

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R).$$

В этих выражениях значения $A_B = 0$ и $A_G = 0$ соответствуют упругой изотропии, в то время как значения $A_B = 1$ и $A_G = 1$ соответствуют максимально возможной анизотропии.

Расчетные значения A^U, A_B и A_G представлены в табл. 4. Это показывает, что минимальные значения $A^U (< 0.05)$ получаются для Re_2C и Rh_2C , тогда как Pt_2C обладает самой большой анизотропией. В свою очередь, видно, что $A_B < A_G$, т.е. для всех субкарбидов M_2C анизотропия сдвига значительно больше, чем анизотропия сжатия.

На следующем шаге мы оценили микротвердость по Виккерсу (H_V) субкарбидов. Для этого была использована полуэмпирическая модель Шимукека [55], в которой используется понятие силы связей; подробности расчета см. в [29]. Наши результаты представлены в табл. 4. Эти данные показывают, что наибольшую твердость следует ожидать у Rh_2C , а минимальная H_V ожидается у Re_2C . В то же время, все исследуемые фазы M_2C должны обладать сравнительно небольшой твердостью, $\sim 2.9–3.6$ GPa.

Отметим, что на сегодня предложен ряд эмпирических зависимостей между микротвердостью по Виккерсу и модулями упругости, см. обзоры [50,56,57]. Так, согласно модели Тетера в [58], H_V оценивается как $H_V = 0.1769G - 2.899$. Другая линейная зависимость была недавно предложена в [59]: $H_V = 0.0607U$. Значения H_V , например, для синтезированного Ru_2C ,

Таблица 4. Рассчитанные индексы упругой анизотропии по сжатию или по сдвигу и микротвердость по Виккерсу (H_V , в GPa) в полуэмпирических оценках для субкарбидов M_2C

Фаза	A^*	k_c/k_a	A^U	A_B	A_G	H_V
Tc ₂ C	0.66	0.74	0.06	0.0019	0.0211	3.0
Ru ₂ C	0.68	0.73	0.06	0.0028	0.0159	3.5
Rh ₂ C	1.16	0.84	0.01	0.0005	0.0024	3.6
Pd ₂ C	1.25	0.70	0.07	0.0014	0.0257	3.5
Re ₂ C	0.79	0.76	0.03	0.0018	0.0079	2.9
Os ₂ C	0.70	0.81	0.05	0.0018	0.0158	3.4
Ir ₂ C	0.52	0.62	0.15	0.0054	0.0447	3.5
Pt ₂ C	1.16	3.99	0.87	0.0102	0.2778	3.4

Примечание. * определения индексов ($A, k_c/k_a, A^U, A_B$ и A_G), см. текст.

Таблица 5. Рассчитанные поперечные, продольные и средние скорости звука (v_t , v_l и v_m , в m/s), температура Дебая (θ_D , в K), и коэффициенты электронной (γ , в mJ/K²/mole) и решеточной теплоемкости (β , в 10⁻⁴ mJ/K⁴/mole) для гексагональных субкарбидов M₂C

Фаза	v_t	v_l	v_m	θ_D	β	γ
Tc ₂ C	3609	7169	4047	531	0.389	5.65
Ru ₂ C	3633	6969	4065	538	0.375	7.43
Rh ₂ C	2517	6071	2848	373	1.121	3.75
Pd ₂ C	2386	5380	2693	345	1.413	6.65
Re ₂ C	2914	5647	3263	426	0.755	4.91
Os ₂ C	3358	5974	3737	492	0.489	5.11
Ir ₂ C	2575	5268	2892	378	1.081	3.88
Pt ₂ C	2019	4597	2279	289	2.413	2.11

составляют 29.1 и 27.7 GPa, по оценкам в моделях [58] и [59] соответственно, и эти значения далеки от результатов, полученных в рамках модели [55], см. также [29]. Таким образом, можно утверждать, что не следует ожидать универсальные соотношения между упругими параметрами и твердостью материалов. Причина этого достаточно ясна: параметры механического поведения материалов концептуально различны — модули упругости связаны с упругой (обратимой) деформацией кристаллов, тогда как твердость является макроскопическим параметром, который связан с пластической (необратимой) деформацией. Кроме того твердость экспериментально характеризуется углублением. Это зависит от методов измерения, температуры и т.д. и определяется многими факторами (прочностью соединения, энергией когезии, кристаллической структурой, дефектами, полем напряжений, морфологией и т.д.), см. [60–62].

Указанные упругие параметры тесно связаны с другими фундаментальными физическими свойствами материалов, таких как температура Дебая (θ_D) и скорость звука (v_m). Хорошо известно, что температура Дебая принадлежит к числу наиболее важных тепловых параметров кристаллов и разделяет области высоко- и низкотемпературные, когда при $T < \theta_D$ колебательные возбуждения возникают исключительно из акустических мод. Температуру Дебая можно оценить [63], используя среднюю скорость звука (v_m), как

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m,$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана соответственно; n — общее число атомов в формульной единице; N_A представляет собой число Авогадро; и M представляет собой молярную массу. В свою очередь, средняя скорость звука определяется как

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}.$$

Здесь v_t и v_l есть поперечные и продольные скорости звука соответственно:

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}.$$

Рассчитанные значения θ_D , v_t , v_l и v_m приведены в табл. 5. Наибольшие значения v_m предсказаны для Tc₂C и Ru₂C.

Расчетные температуры Дебая субкарбидов изменяются в интервале от 289 K (для Pt₂C) до ~ 530 K для Tc₂C и Ru₂C. Эти значения в целом сопоставимы с θ_D для моно- и дикарбидов тяжелых 4d-, 5d-металлов, см, например, [23,26]. Мы обнаружили (табл. 5) тенденцию в снижении температуры Дебая при переходе от 4d- к 5d-металлам в той же вертикальной группе Периодической таблицы, и это поведение согласуется с известной закономерностью [64].

Кроме того, температура Дебая тесно связана со многими физическими свойствами, такими как температура плавления и теплопроводность. Например, более высокая θ_D подразумевает более высокую теплопроводность, что, в свою очередь, связано с жесткостью решетки.

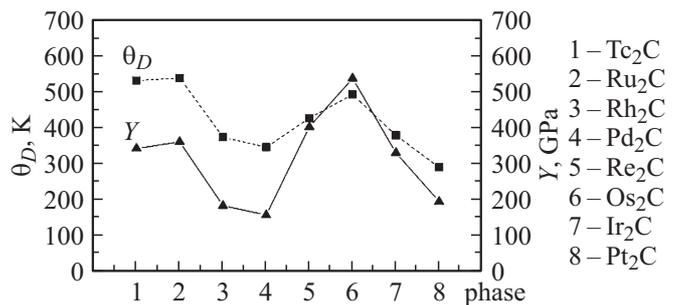


Рис. 7. Рассчитанные температуры Дебая (θ_D) и модули Юнга (Y) для субкарбидов M₂C.

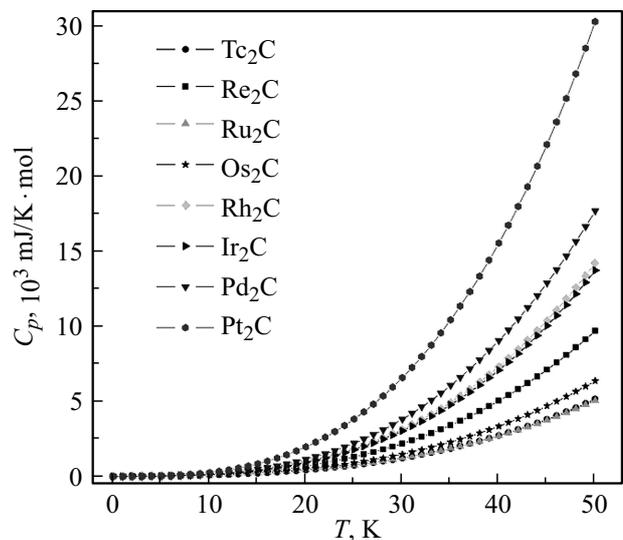


Рис. 8. Рассчитанная теплоемкость C_p для субкарбидов M₂C в температурном диапазоне от 0 до 50 K.

Модуль Юнга (Y) определяется как отношение линейного напряжения к линейной деформации и является еще одним показателем, определяющим жесткость материалов. Тренды изменения θ_D и Y для рассматриваемых субкарбидов приведены на рис. 7.

Наши расчеты упругих постоянных и электронной структуры позволяют оценить теплоемкость (C_p) для металлоподобных (см. ниже) субкарбидов в области низких температур $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$, где γ и β являются коэффициентами электронной и решеточной низкотемпературной теплоемкости. В свою очередь, коэффициент γ оценивается в модели свободных электронов, как $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k^2$, где $N(E_F)$ — полная плотность электронных состояний (ПС) на уровне Ферми E_F . Коэффициент β рассчитывается по формуле $\beta = (12\pi^4 Rn)/5(\theta_D)^3$. Здесь R — универсальная газовая постоянная и n — общее число атомов на формульную единицу. Поскольку данная зависимость $C_p(T)$ справедлива только при $T < 0.1\theta_D$ [65], на рис. 8 представлено поведение $C_p(T)$ для всех субкарбидов M_2C в температурном диапазоне до 50 К. Видно, что значения $C_p(T)$ имеют следующую последовательность: $Pt_2C > Pd_2C > Ir_2C \sim Rh_2C > Re_2C > Os_2C > Tc_2C \sim Ru_2C$.

Результаты наших расчетов электронной структуры фаз M_2C приведены в табл. 6 и 7. На рис. 9 представлены их полные и парциальные плотности состояний. Как видно из представленных результатов, особенности ПС для всех этих материалов весьма схожи и поэтому их анализ будет рассмотрен на примере Tc_2C . В спектре валентной Tc_2C существуют две основные группы. Нижняя группа зон, лежащих около -12.7 eV ниже уровня Ферми (E_F), возникает в основном из $C2s$ -состояний и отделена от прифермиевской валентной зоны щелью. Следующая полоса находится в диапазоне энергий от -8.0 eV до E_F , где нижняя часть формируется преимущественно гибридными $C2p$ - и $Tc4d$ -состояниями, которые ответственны за направленные связи $Tc-C$, в то время как верхняя часть состоит в основном из вкладов от $Tc4d$ -состояний, определяющими металлические свойства данного субкарбида.

Основные отличия электронных спектров M_2C , связанных с типом M подрешеток, определяют ширина электронных зон (табл. 6) и прифермиевская ПС (табл. 7). Таким образом, высокая полная ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ принадлежит Ru_2C , в то время как минимальное значение $N(E_F)$ найдено для Pt_2C .

Наконец, обсудим картину межатомных взаимодействий в исследованных субкарбидах M_2C . Оцененные структурные данные позволяют сделать предварительные предположения о системе межатомных связей в M_2C , которая далее будет обсуждаться на примере Pt_2C . Расчетные расстояния $Pt-Pt$ в Pt_2C (2.75 Å) становятся длиннее, чем в металлической платине (1.96 Å), это означает ослабление этих связей в субкарбиде. Кроме того, минимальные расстояния $C-C$ (3.35 Å) для Pt_2C также гораздо больше, чем расстояния $C-C$ в графите

Таблица 6. Рассчитанные ширины зон (в eV) для гексагональных субкарбидов M_2C

Фаза	Тип зоны		
	$C 2s$ -зона	запрещенная щель	валентная зона (до E_F)
Tc_2C	2.07	3.66	7.99
Ru_2C	2.46	3.31	7.98
Rh_2C	2.03	3.89	7.81
Pd_2C	2.04	3.71	9.34
Re_2C	2.97	2.10	10.02
Os_2C	3.37	1.38	10.34
Ir_2C	3.21	1.66	10.41
Pt_2C	2.05	3.58	8.65

Таблица 7. Полная и парциальная плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, $N^l(E_F)$, в states/eV/form.unit) и индексы металличности (f_m) для гексагональных субкарбидов M_2C

Фаза	$N(E_F)$	$N^{Md}(E_F)$	$N^{Mp}(E_F)$	$N^{C2p}(E_F)$	f_m
Tc_2C	2.397	1.650	0.017	0.116	0.121
Ru_2C	3.150	2.356	0.021	0.121	0.140
Rh_2C	1.592	1.167	0.020	0.088	0.066
Pd_2C	2.820	1.994	0.011	0.070	0.115
Re_2C	2.083	1.243	0.016	0.135	0.107
Os_2C	2.167	1.425	0.019	0.120	0.098
Ir_2C	1.646	1.138	0.019	0.098	0.069
Pt_2C	0.893	0.444	0.017	0.153	0.038

и алмазе (1.42 и 1.54 Å соответственно). Поэтому сильные взаимодействия $C-C$ в субкарбиде должны практически отсутствовать. С другой стороны, расстояния $Pt-C$ (2.19 Å) близки сумме ковалентных радиусов этих атомов (2.09 Å [66]), и это предполагает формирование прямых связей $Pt-C$.

Характер ковалентной связи в M_2C может быть объяснен из рассчитанных парциальных ПС. Как показано на рис. 8, $C2p$ - и Md -состояния сильно гибридируются. Эти ковалентные $M-C$ взаимодействия отчетливо видны на рис. 10, где в качестве примера изображена карта зарядовой плотности валентных состояний в плоскости (110) для гексагонального Pt_2C . Кроме того, видно присутствие металлических взаимодействий типа $Pt-Pt$, которые обусловлены околофермиевскими $Pt5d$ -состояниями, которые определяют металлические свойства данных карбидов. Металличность этих материалов можно оценить численно [67], как $f_m = 0.026N_{tot}(E_F)/n_e$, где $n_e = N/V$, N — общее число валентных электронов и V представляет собой объем элементарной ячейки. Из данных табл. 7 видно, что Ru_2C проявляет максимальную металличность, в то время как минимальное значение f_m принимает Pt_2C .

Для того, чтобы оценить количество электронов, перераспределенных между различными подрешетками в рассматриваемых субкарбидах (т.е. ионной связи),

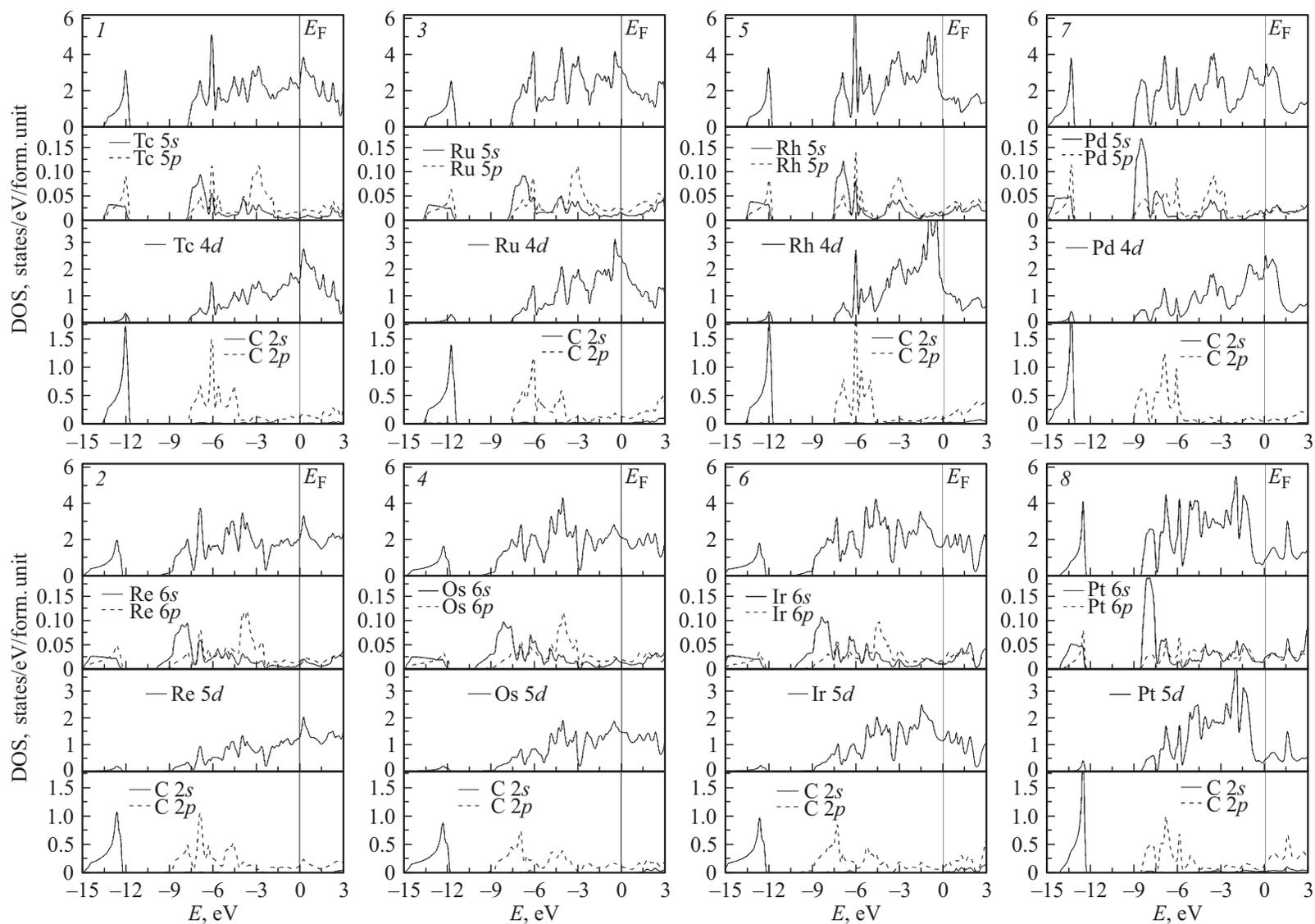


Рис. 9. Полные и парциальные плотности электронных состояний для субкарбидов M_2C , где $M = Tc$ (1), Re (2), Ru (3), Os (4), Rh (5), Ir (6), Pd (7), Pt (8).

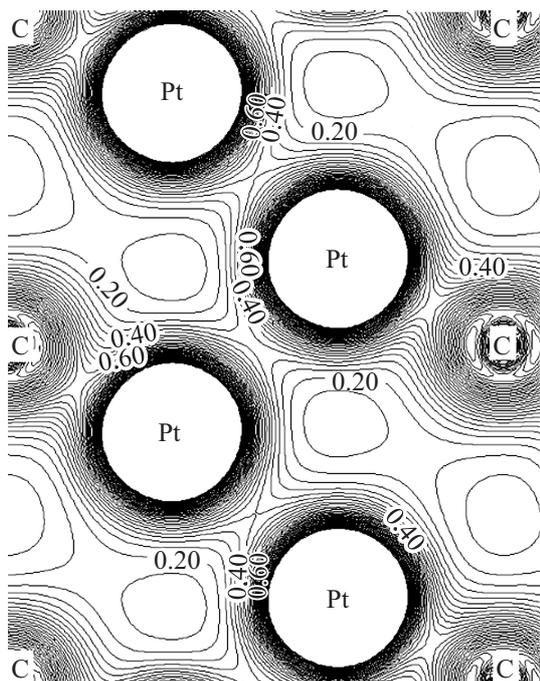


Рис. 10. Карта зарядовой плотности валентных состояний в плоскости (110) для гексагонального Pt_2C . Разность между изоэлектронными контурами составляет $0.05 e/\text{Å}^3$.

мы провели анализ Бейдера [68], табл. 8. Полученные данные свидетельствуют о имеющемся переносе заряда с металлов на атомы углерода, но его величина значительно меньше, чем в идеализированной ионной модели ($4e$ на атом углерода) из-за указанных выше эффектов гибридизации. Обобщая эти результаты, межатомные взаимодействия для моделируемых фаз могут быть классифицированы как смесь ионных, ковалентных и металлических компонент.

Таблица 8. Эффективные атомные заряды (Q , в e) для гексагональных субкарбидов M_2C , рассчитанные в модели Бейдера

Фаза	Q (M)	Q (C)	Фаза	Q (M)	Q (C)
Tc_2C	+0.495	-0.987	Re_2C	+0.566	-1.130
Ru_2C	+0.339	-0.675	Os_2C	+0.406	-0.810
Rh_2C	+0.246	-0.491	Ir_2C	+0.250	-0.498

4. Заключение

Итак, с использованием высокопроизводительных *ab initio* расчетов, мы провели систематическое исследование механических, электронных и динамических свойств ряда гексагональных (с кристаллической решеткой типа Fe_2N) субкарбидов M_2C , где $M = Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt$, первый представитель которого (Ru_2C) был недавно успешно синтезирован [29].

Было установлено, что энергии формирования фаз для всех карбидов M_2C являются положительными, т. е. они неустойчивы по отношению к смеси d -металла и графита. Дополнительно были проведены расчеты фоновых спектров и построены дисперсионные фоновые кривые субкарбидов. Показано наличие в них отрицательных мод, что говорит о динамической неустойчивости этих соединений. Таким образом, возможный синтез данных карбидов с использованием традиционных методов при нормальных условиях является маловероятным.

Тем не менее, как показывают результаты наших расчетов, все исследованные субкарбиды механически устойчивы; параметр, ограничивающий их механическую стабильность, есть модуль сдвига G . Среди этих субкарбидов только Os_2C относится к хрупким материалам, в то время как все другие карбиды M_2C следует рассматривать как пластичные. Проведенные оценки набора индексов YA показали более высокие значения анизотропии сдвига, чем анизотропии сжатия; к тому же самая большая YA получается для Ir_2C, Tc_2C и Ru_2C , одновременно $Rh_2C, Pd_2C, Re_2C, Pt_2C$ с $0.7 < A < 1.4$ достаточно близки к изотропному пределу. Мы также предсказали, что эти материалы будут иметь сравнительно небольшую твердость. Были проведены численные оценки температуры Дебая, скоростей звука и низкотемпературной теплоемкости (в интервале $0-50$ К).

Проведенные расчеты электронной структуры показывают, что все субкарбиды обладают металлическим типом проводимости, а межатомные взаимодействия для фаз M_2C можно охарактеризовать как смесь ионных, ковалентных и металлических компонент.

Полученные в работе результаты требуют соответствующего экспериментального подтверждения. Мы выражаем надежду, что проведенные расчеты будут полезны для стимулирования дальнейших усилий по синтезу данных субкарбидов M_2C .

Список литературы

- [1] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi. *Solid State Commun.* **133**, 55 (2005).
- [2] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **78**, 328 (2009).
- [3] R.B. Kaner, J.J. Gilman, S.H. Tolbert. *Science* **308**, 1268 (2005).
- [4] J.J. Gilman, R.W. Cumberland, R.B. Kaner. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* **24**, 1 (2006).
- [5] J.B. Levine, S.H. Tolbert, R.B. Kaner. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3519 (2009).
- [6] E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, D.J. Wilson, M. Koch-Müller, K. Knorr, S.C. Vogel, J.J. Wall, H. Reiche, W. Crichton, M. Ortega-Aviles, M. Avalos-Borja. *Z. Kristallogr.* **223**, 492 (2008).
- [7] E.A. Juarez-Arellano, B. Winkler, A. Friedrich, L. Bayarjargal, V. Milman, J. Yan, S.M. Clark. *J. All. Comp.* **481**, 577 (2009).
- [8] Z.S. Zhao, L. Cui, L.M. Wang, B. Xu, Z.Y. Liu, D.L. Yu, J.L. He, X.F. Zhou, H.T. Wang, Y.J. Tian. *Cryst. Growth Design* **10**, 5024 (2010).
- [9] A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, L. Bayarjargal. *Materials* **4**, 1648 (2011).

- [10] C.P. Kempter, M.R. Nadler. *J. Chem. Phys.* **33**, 1580 (1960).
- [11] X.W. Sun, Z.Y. Zeng, T. Song, Z.J. Fu, B. Kong, Q.F. Chen. *Chem. Phys. Lett.* **496**, 64 (2010).
- [12] B. Abidri, M. Rabah, D. Rached, H. Baltache, H. Rached, I. Merzoug, S. Djili. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1780 (2010).
- [13] A. Zaoui, M. Ferhat. *Solid State Commun.* **151**, 867 (2011).
- [14] H.R. Soni, S.K. Gupta, P.K. Jha. *Phys. B* **406**, 3556 (2011).
- [15] V. Mankad, N. Rathod, S.D. Gupta, S.K. Gupta, P.K. Jha. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 816 (2011).
- [16] K.K. Korir, G.O. Amolo, N.W. Makau, D.P. Joubert. *Diamond Rel. Mater.* **20**, 157 (2011).
- [17] X.W. Sun, Q.F. Chen, X.R. Chen, L.C. Cai, F.Q. Jing. *J. Appl. Phys.* **110**, 103507 (2011).
- [18] J. Yang, F.M. Gao. *Phys. B* **407**, 3527 (2012).
- [19] X.W. Sun, Y.D. Chu, W.L. Quan, Q.F. Chen, X.R. Chen, T. Song, J.H. Tian. *J. Mater. Sci.* **48**, 1660 (2013).
- [20] N.R. Rathod, S.K. Gupta, S.M. Shinde, P.K. Jha. *Comp. Mater. Sci.* **70**, 196 (2013).
- [21] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Solid State Commun.* **149**, 1807 (2009).
- [22] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi — RRL* **3**, 218 (2009).
- [23] J. Cai, E. Zhao, Z. Wu. *Comp. Mater. Sci.* **46**, 1098 (2009).
- [24] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 803 (2010).
- [25] Z. Zhao, L. Xu, L.M. Wang, B. Xu, M. Wang, Z. Liu, J. He. *Comp. Mater. Sci.* **50**, 1592 (2011).
- [26] X.P. Du, Y.X. Wang. *J. Appl. Phys.* **107**, 053506 (2010).
- [27] X.A. Li, X.P. Du, Y.X. Wang. *J. Phys. Chem. C* **115**, 6948 (2011).
- [28] Y.W. Li, J. Hao, Y. Xu. *Phys. Lett. A* **376**, 3535 (2012).
- [29] N.R. Sanjay Kumar, N.V. Chandra Shekar, S. Chandra, J. Basu, R. Divakar, P.Ch. Sahu. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 362202 (2012).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [31] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [32] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [33] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [34] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [35] A. Togo, I. Tanaka. *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).
- [36] K. Biswas, W.M. Charles. *Phys. Rev. B* **75**, 245205 (2007).
- [37] И.Р. Шейн, В.С. Киїко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **49**, 1067 (2007).
- [38] G. Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam (1986).
- [39] W. Voigt. *Lehrburch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig (1928).
- [40] A. Reuss, Z. *Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [41] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. London* **65**, 350 (1952).
- [42] M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [43] S.F. Pugh. *Philos. Mag.* **45**, 823 (1953).
- [44] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [45] M.W. Barsoum. *Prog. Solid State Chem.* **28**, 201 (2000).
- [46] J. Wang, Y. Zhou. *Annu. Rev. Mater. Res.* **39**, 415 (2009).
- [47] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman. *Thin Solid Films* **518**, 1851 (2010).
- [48] Н.И. Медведева, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. *Журн. структур. химии* **52**, 785 (2011).
- [49] Z.M. Sun. *Int. Mater. Rev.* **56**, 143 (2011).
- [50] A.L. Ivanovskii. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 184 (2012).
- [51] J.Y. Wang, Y.C. Zhou. *Phys. Rev. B* **69**, 144108 (2004).
- [52] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, Z.J. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021917 (2006).
- [53] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).
- [54] H. Chung, W.R. Buessem. In: *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound* / Eds F.W. Vahldiek, S.A. Mersol. Plenum, N.Y. **2**, 217 (1968).
- [55] A. Šimůnek. *Phys. Rev. B* **75**, 172108 (2007).
- [56] Y.J. Tian, B. Xu, Z.S. Zhao. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **33**, 93 (2012).
- [57] A.L. Ivanovskii. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **36**, 179 (2013).
- [58] D.M. Teter. *MRS Bull.* **23**, 22 (1998).
- [59] X. Jiang, J. Zhao, X. Jiang. *Comp. Mater. Sci.* **50**, 2287 (2011).
- [60] S. Veprek. *J. Vacuum Sci. Technol.* **17**, 2401 (1999).
- [61] J.J. Gilman. *Chemistry and physics of mechanical hardness*. Hoboken, NJ, Wiley (2009). 185 p.
- [62] V.V. Brazhkin. *High Pressure Res.* **27**, 333 (2007).
- [63] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [64] R.J.D. Tilley. *Understanding Solids — The Science of Materials*, Chichester. John Wiley & Sons (2004). 621 p.
- [65] M.K. Drulis, A. Czopnik, H. Drulis, J.E. Spanier, A. Ganguly, M.W. Barsoum. *Mater. Sci. Eng. B* **119**, 159 (2005).
- [66] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. *Dalton Trans.* **21**, 2832 (2008).
- [67] Y. Li, Y. Gao, B. Xiao, T. Min, Z. Fan, S. Ma, L. Xu. *J. All. Comp.* **502**, 28 (2010).
- [68] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Int. Series of Monographs on Chemistry. Clarendon Press, Oxford (1990). 458 p.