

меньшую теоретического спинового значения, что может быть связано с возможными переходами иона железа в другое валентное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ АНТИПЕРОВСКИТОВ

W_3NiC , W_3NiN , Co_3WC , Rh_3WC , Ir_3WC

Суетин Д.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л.

Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Монокарбид вольфрама WC несет в себе уникальную комбинацию физико-химических свойств, таких как высокая температура плавления, исключительная твердость и износостойкость в широком температурном интервале, низкий коэффициент температурного расширения, что делает его достаточно интересным с фундаментальной точки зрения и крайне привлекательным для технических приложений. Сочетание WC и других переходных металлов приводит к появлению ряда перспективных материалов, при этом соответствующие фазы могут обладать кристаллической структурой WC или иметь собственную структуру и свойства.

Среди последней группы известно о существовании фаз, принадлежащих к классу перовскитоподобных карбидов, нитридов. Так, W_3NiN синтезирован путем разложения метастабильной фазы W_3Ni_2N [1]. Также предсказывается существование фаз Co_3WC , Rh_3WC [2].

В данной работе с использованием зонного метода FLAPW-GGA (код WIEN2k) были исследованы структурные, электронные, механические, когезионные свойства, энергетическая стабильность, химическая связь для перовскитоподобных фаз: синтезированного W_3NiN , теоретически предсказанных Co_3WC , Rh_3WC и гипотетических W_3NiC , Ir_3WC . Рассчитанные параметры для данных тройных систем анализируются в сравнении друг с другом, а также с базисным WC.

Получено, что все антиперовскитные фазы являются механически стабильными, а их модули всестороннего сжатия (B) уменьшаются в следующей последовательности: $B(W_3NiC) > B(W_3NiN) > B(Co_3WC) = B(Rh_3WC) = B(Ir_3WC)$. Кроме того, для всех них выполняется неравенство $B > G$, т.е. фактором, ограничивающим стабильность этих кристаллов, является модуль сдвига (G).

Энергии когезии всех антиперовскитов (E_{coh}) не превосходят по величине соответствующего значения для бинарного WC, максимальной

энергией когезии обладает Co_3WC . Численные значения энергий формирования (E_{form}) тройных карбидов из простых элементов показали, что все величины $E_{\text{form}} > 0$, т.е. данные фазы являются нестабильными и их синтез при нормальных условиях, по-видимому, будет затруднен.

Химическая связь в данных фазах представляется в виде комплекса ковалентной, металлической и ионной составляющих. Вместе с тем роль этих компонент в каждом отдельном случае различна. Так, для W_3NiN и W_3NiC появление ковалентных связей обусловлено наличием C 2p – W 5d гибридизации, тогда как атомы Ni участвуют только во взаимодействиях W-Ni. Однако в Co_3WC , Rh_3WC , Ir_3WC уже Co, Rh, Ir d состояния ответственны за ковалентные связи, а атомы W образуют металлические связи W-Co, Rh, Ir.

Установлено, что W_3NiN и W_3NiC являются немагнитными металлами, в то время как для Co_3WC , Rh_3WC , Ir_3WC основным является ферромагнитное состояние, причем во всех них имеются локальные магнитные моменты на атомах W ($m > 0,4 \mu_B$).

1. Herle P.S., Hegde M.S., Sooryanarayana K., Guru Rowa T.N., Subbanna G.N. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. N. 6. P. 1435-1440.

2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты: настоящее и будущее. Н.: СО РАН, 2004.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-08-00034.

ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОФАЗНОГО МАЙЕНИТА ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)O

Ординарцев Д.П., Толкачева А.С. ⁽¹⁾

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽¹⁾Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Впервые минерал, основу которого составляют оксид кальция и алюминия в соотношении 12:7, обнаружили вблизи города Мауен в Германии, что и обусловило его название. Как оказалось, ранее это вещество уже было известно в науке о цементах, и в литературе встречается под названием C12A7. Специфической особенностью структуры майенита является наличие замкнутых камер с внутренним размером порядка 0.44 нм, т.е. материал имеет собственную наноразмерную пористость. В отличие от других известных материалов с собственной нанопористостью - цеолитов, майенит имеет положительно заряженный каркас, что определяет специфику его