

УДК 541.16

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАРБОНИТРИДОВ ВОЛЬФРАМА $WC_{1-x}N_x$

© 2009 Д.В. Суетин, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 4 мая 2008 г.*

Полнопотенциальным методом FLAPW-GGA впервые изучена электронная структура гексагональных твердых растворов — карбонитридов вольфрама $WC_{1-x}N_x$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и выполнены расчеты их равновесных структурных параметров, плотности, энергии когезии, коэффициентов низкотемпературной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сравнении с аналогичными величинами для исходных бинарных фаз: WC и WN, а также гипотетических твердых растворов $WB_{0,5}C_{0,5}$ и $WB_{0,5}N_{0,5}$.

Ключевые слова: карбонитриды вольфрама $WC_{1-x}N_x$, электронные свойства, FLAPW-GGA, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды и нитриды переходных металлов (ПМ) обладают комплексом интересных термомеханических, электромагнитных, каталитических свойств, радиационной и химической стойкостью, определивших их исключительную материаловедческую значимость и широкое практическое применение [1—4].

Кроме бинарных в настоящее время получены обширные классы многокомпонентных карбидов и нитридов ПМ. Среди них — твердые растворы (ТР) внедрения, где примесные атомы располагаются в междуузлиях матрицы (например, гидридо-карбиды или гидридо-нитриды ПМ [5]), и ТР замещения с варьируемым содержанием разнородных атомов-компонентов в узлах базисной фазы. Последние могут быть двух основных типов, образуя:

1) семейство так называемых тройных карбидов (нитридов) типа $M_{1-x}M'_x(C, N)$, где происходит замещение по металлической подрешетке базисной фазы ($M \leftrightarrow M'$) [1—4, 6], или

2) семейство ТР с замещением по неметаллической подрешетке, в которое входят, например, карбонитриды ($MC_{1-x}N_x$), оксикарбиды ($MC_{1-x}O_x$), оксинитриды ($MO_{1-x}N_x$) и т.д. [1—4, 7—10].

Важно отметить, что к настоящему времени наиболее подробно изучены ТР на основе кубических (типа B1) карбидов и нитридов ПМ. Между тем среди бинарных карбидов (нитридов) известны фазы с иными кристаллическими структурами — например, гексагональные карбид и нитрид вольфрама (WC и WN), которые активно используются в производстве различных композиционных и конструкционных материалов [1, 2, 11]. К сегодняшнему дню наибольшее внимание уделено ТР типа $W_{1-x}M'_x(C, N)$, которые образуются при частичном замещении в WC или WN атомов вольфрама на атомы ПМ [обзор 11]. Напротив, сведения о ТР с замещениями по неметаллической подрешетке — типа $WC_{1-x}N_x$ или $WC_{1-x}O_x$, крайне ограничены [12, 13].

В настоящей работе с использованием полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (FLAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала мы впервые изучили электронную структуру, относи-

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

тельную стабильность и некоторые свойства серии гексагональных карбонитридов вольфрама $WC_{1-x}N_x$ ($x = 0,125, 0,25, 0,50$) в сравнении с исходными бинарными фазами WC и WN, а также гипотетическими ТР — борокарбидом $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитридом вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$. В результате для этих систем получены и проанализированы полные, парциальные плотности электронных состояний (ПС), рассчитаны равновесные параметры решетки, теоретическая плотность, энергия когезии, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и парамагнитная восприимчивость Паули.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Исследование ТР проводили с использованием модели периодических 16-атомных сверхъячеек W_8C_8 в структуре гексагонального (пространственная группа $P\bar{6}m2$) монокарбида вольфрама WC, где атомы вольфрама и углерода образуют гексагональные сетки и занимают позиции $1a$ (0, 0, 0) и $1d$ (1/3, 2/3, 1/2) соответственно.

Последовательным замещением части атомов углерода на атомы азота (ячейки $W_8C_{8-m}N_m$, где $m = 1, 2$ и 4) моделировали серию карбонитридов вольфрама $WC_{1-x}N_x$ переменного состава — с формальной стехиометрией $WC_{1-x}N_x$, где $x = 0,125, 0,25$ и 0,50 соответственно (рис. 1). Отметим, что в этом ряду карбонитридов с ростом соотношения N/C возрастает концентрация валентных электронов (n): WC ($n = 10e$) < $WC_{0,875}N_{0,125}$ ($n = 10,125e$) < $WC_{0,75}N_{0,25}$ ($n = 10,25e$) < $WC_{0,5}N_{0,5}$ ($n = 10,5e$) < WN ($n = 11e$).

Кроме изменения состава на примере ТР $WC_{0,75}N_{0,25}$ мы проанализировали зависимость свойств карбонитридов вольфрама от возможного взаимного расположения разноразных атомов (N и C) в неметаллической подрешетке. Для этого в модельной сверхъячейке $W_8C_6N_2$ два атома N располагали: (1) в соседних слоях вблизи друг от друга, (2) в одном слое вблизи друг от друга и (3) в соседних слоях вдали друг от друга (см. рис. 1).

Кроме карбонитридов для выявления зависимости свойств гексагональных ТР от химического состава и концентрации валентных электронов мы рассмотрели также гипотетические твердые растворы борокарбид $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитрид вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$. Борокарбид имеет электронный дефицит ($n = 9,5e$), а электронная концентрация для боронитрида совпадает с таковой для базисного карбида WC.

Все расчеты проведены полнопотенциальным линейаризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [14]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [15]. Радиусы атомных сфер составляли 2,00 ат. ед. (W)

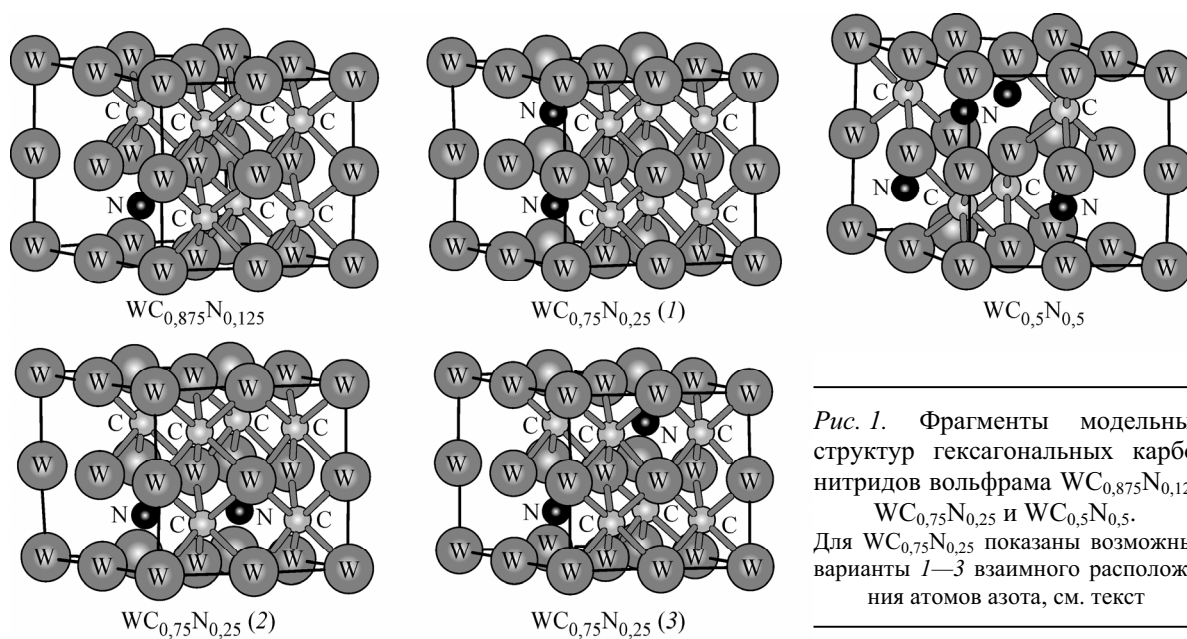


Рис. 1. Фрагменты модельных структур гексагональных карбонитридов вольфрама $WC_{0,875}N_{0,125}$, $WC_{0,75}N_{0,25}$ и $WC_{0,5}N_{0,5}$. Для $WC_{0,75}N_{0,25}$ показаны возможные варианты 1—3 взаимного расположения атомов азота, см. текст

и 1,78 ат. ед. (C, N, W). В качестве стартовых использованы электронные конфигурации атомов: для вольфрама — [Xe] 6s²5d⁴, для углерода — [He] 2s²2p², для азота — [He] 2s²2p³ и для бора — [He] 2s²2p¹. Точность расчета полной энергии систем (E_{tot}) при оптимизации их геометрии была не хуже 0,01 мРБ; плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе выполнена структурная оптимизация моделируемых систем, и по условиям минимума полной энергии E_{tot} и сил f_i , действующих на атомы, определены равновесные параметры кристаллических решеток (табл. 1). Полученные результаты хорошо воспроизводят имеющиеся структурные данные для бинарных фаз WC и WN, а также позволяют сделать следующие выводы:

— при внедрении малых концентраций примесных атомов азота в решетку WC (ТР WC_{1-x}N_x, где $x \leq 0,25$) карбонитриды вольфрама сохраняют гексагональную структуру исходного карбида, тогда как с ростом N/C структура ТР испытывает ромбоэдрические искажения;

— структурный переход из гексагональной в ромбоэдрическую фазу зависит как от относительного содержания N/C, так и от взаимного расположения этих атомов в решетке. Согласно расчетам, ТР WC_{0,75}N_{0,25} сохраняет гексагональную структуру, если атомы азота (в ячейке) находятся в соседних слоях вблизи друг от друга (вариант 1). При других типах расположения (варианты 2 и 3, см. рис. 1) гексагональная решетка трансформируется в ромбоэдрическую;

— с ростом отношения N/C параметры решетки ТР уменьшаются (рис. 2), что определяется атомными радиусами $R(\text{C}) = 0,077 \text{ нм} > R(\text{N}) = 0,071 \text{ нм}$;

— ромбоэдрические искажения при структурной оптимизации испытывают также гипотетические ТР WB_{0,5}C_{0,5} и WB_{0,5}N_{0,5}.

Полученные структурные параметры исследуемых фаз использованы для расчетов величин их теоретической плотности ρ^{theor} . Из данных табл. 1 видно, что в ряду WC → WC_{1-x}N_x → WN величина ρ^{theor} увеличивается; величины ρ^{theor} для борсодержащих ТР оказываются минимальными среди всех рассмотренных соединений.

Для оптимизированных структур ТР мы провели оценку их относительной энергетической стабильности на основе расчетов энергии когезии (E_{coh}). Энергию когезии, например, для ТР WC_{0,5}N_{0,5} рассчитывали как $E_{\text{coh}}(\text{WC}_{0,5}\text{N}_{0,5}) = E_{\text{tot}}(\text{WC}_{0,5}\text{N}_{0,5}) - \{E_{\text{at}}(\text{W}) + 1/2E_{\text{at}}(\text{C}) + 1/2(E_{\text{at}}(\text{N}))\}$, где E_{tot} — полная энергия карбонитрида WC_{0,5}N_{0,5}, а $E_{\text{at}}(\text{W}, \text{C}, \text{N})$ — полные энергии составляющих его атомов в нейтральном состоянии. В таком подходе отрицательные величины E_{coh} определяют энергетический выигрыш при формировании соединения из свободных атомов и могут трактоваться как энергия химического связывания кристалла. Получено, что:

Т а б л и ц а 1

Параметры решеток (a , c , нм) и теоретическая плотность (ρ , г/см³) для WC, WN, карбонитридов вольфрама WC_{1-x}N_x ($x = 0,125, 0,25, 0,50$), борокарбида WB_{0,5}C_{0,5} и боронитрида вольфрама WB_{0,5}N_{0,5}

Фаза	a	c	b^{**}	ρ	Фаза	a	c	b^{**}	ρ
WC	0,2926	0,2849	—	15,395	WC _{0,75} N _{0,25} (1)*	0,2919	0,2838	—	15,568
	(0,2906)***	(0,2837)			WC _{0,75} N _{0,25} (2)	0,2919	0,2843	0,5055	15,542
WN	0,2865	0,2912	—	15,866	WC _{0,75} N _{0,25} (3)	0,2925	0,2838	0,5053	15,550
	(0,2893)	(0,2826)			WC _{0,5} N _{0,5}	0,2852	0,2910	0,5041	15,625
WC _{0,875} N _{0,125}	0,2922	0,2836	—	15,521	WB _{0,5} C _{0,5}	0,2920	0,2948	0,5117	14,720
					WB _{0,5} N _{0,5}	0,2889	0,2945	0,5092	15,041

* Варианты 1—3 упорядочения примесных атомов азота в структуре WC, см. рис. 1.

** Параметр b для твердых растворов с ромбоэдрическими искажениями структуры, см. текст.

*** Экспериментальные данные [1—3].

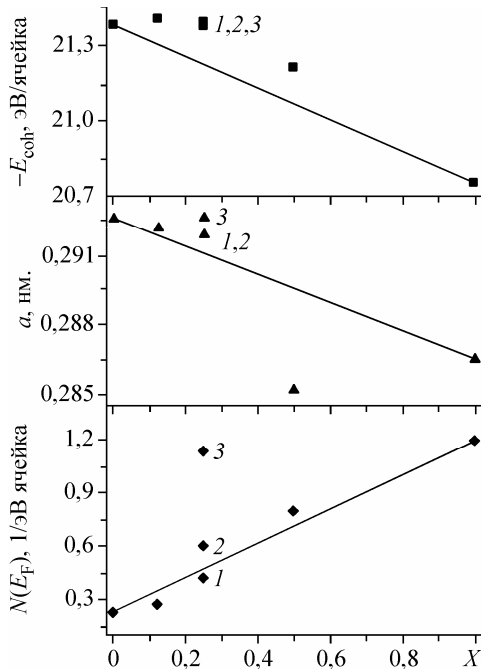


Рис. 2. Концентрационная зависимость для ТР $WC_{1-x}N_x$: энергии когезии E_{coh} , параметра решетки (a) и полной плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$.

Для карбонитрида состава $WC_{0,75}N_{0,25}$ приведены значения, соответствующие различным вариантам 1—3 взаимного расположения атомов азота, см. текст и рис. 1

— E_{coh} всех рассмотренных ТР отрицательна, т.е. их формирование является энергетически благоприятным;

— в ряду $WC \rightarrow WC_{1-x}N_x \rightarrow WN$ абсолютное значение E_{coh} понижается, т.е. происходит уменьшение их стабильности, что объясняется изменением системы межатомных связей (см. далее); однако это изменение происходит немонотонно: для ТР с малым содержанием азота ($WC_{1-x}N_x$, где $x \leq 0,25$) их E_{coh} оказывается сравнимой с энергией когезии WC (см. рис. 2);

— для рассмотренных вариантов (1—3) упорядочения атомов N в ТР $WC_{0,75}N_{0,25}$ наиболее стабильной является структура типа 1 (см. рис. 1), которая сохраняет гексагональную симметрию. Иные типы упорядочения

атомов N и C в металлоидной подрешетке, приводящие к ромбоэдрическим искажениям структуры, оказываются менее энергетически выгодными (на $\sim 0,01$ эВ/форм. ед.);

— наименее устойчивыми (имеющими минимальную — по абсолютной величине — энергию когезии) среди рассмотренных систем являются гипотетические ТР $WB_{0,5}C_{0,5}$ ($E_{\text{coh}} = -19,97$ эВ/форм. ед.) и $WB_{0,5}N_{0,5}$ ($E_{\text{coh}} = -20,31$ эВ/форм. ед.).

Обратимся к описанию особенностей электронной структуры карбонитридов вольфрама в сравнении с бинарными фазами WC и WN .

Зонные структуры WC и WN приводятся на рис. 3, их полные и парциальные плотности состояний (ПС) — на рис. 4. Видно, что валентная зона WC состоит из трех полос: A , B и C ; их параметры приведены в табл. 2. Низкоэнергетическая полоса A составлена в основном $C2s$ -состояниями, следующая полоса B имеет гибридный характер и включает перекрывающиеся $W5d$ - и $C2p$ -состояния, ответственные за ковалентные связи $W-C$. Полоса C организована в основном $W5d$ -состояниями, образующими связи $W-W$ в сетках атомов вольфрама. Нижний

Т а б л и ц а 2

Параметры электронного спектра (ширина зон, эВ) для WC , WN , карбонитридов вольфрама $WC_{1-x}N_x$ ($x = 0,125, 0,25, 0,50$), борокарбида $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитрида вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$

Фаза	Зона (C(N)2s÷E _F)	Ширина N2s-зоны	Щель (N2s÷C2s)	Ширина C2s-зоны	Щель (C(N)2s÷валентная зона)	Ширина валентной зоны (до E _F)
WC	14,51	—	—	4,22	1,95	8,34
WB _{0,5} C _{0,5}	14,78	—	—	2,99	1,16	10,63
WN	19,53	3,00	—	—	5,28	11,25
WB _{0,5} N _{0,5}	16,95	1,79	—	—	5,37	9,79
WC _{0,875} N _{0,125}	16,84	0,57	1,96	3,33	1,57	9,41
WC _{0,75} N _{0,25} (1)*	17,67	1,24	2,18	2,48	2,01	9,76
WC _{0,75} N _{0,25} (2)	17,62	1,10	2,26	2,63	2,03	9,60
WC _{0,75} N _{0,25} (3)	19,00	1,24	2,13	2,78	1,93	10,92
WC _{0,5} N _{0,5}	18,59	1,96	2,61	2,04	1,33	10,65

* Варианты 1—3 упорядочения примесных атомов азота в структуре WC , см. рис. 1.

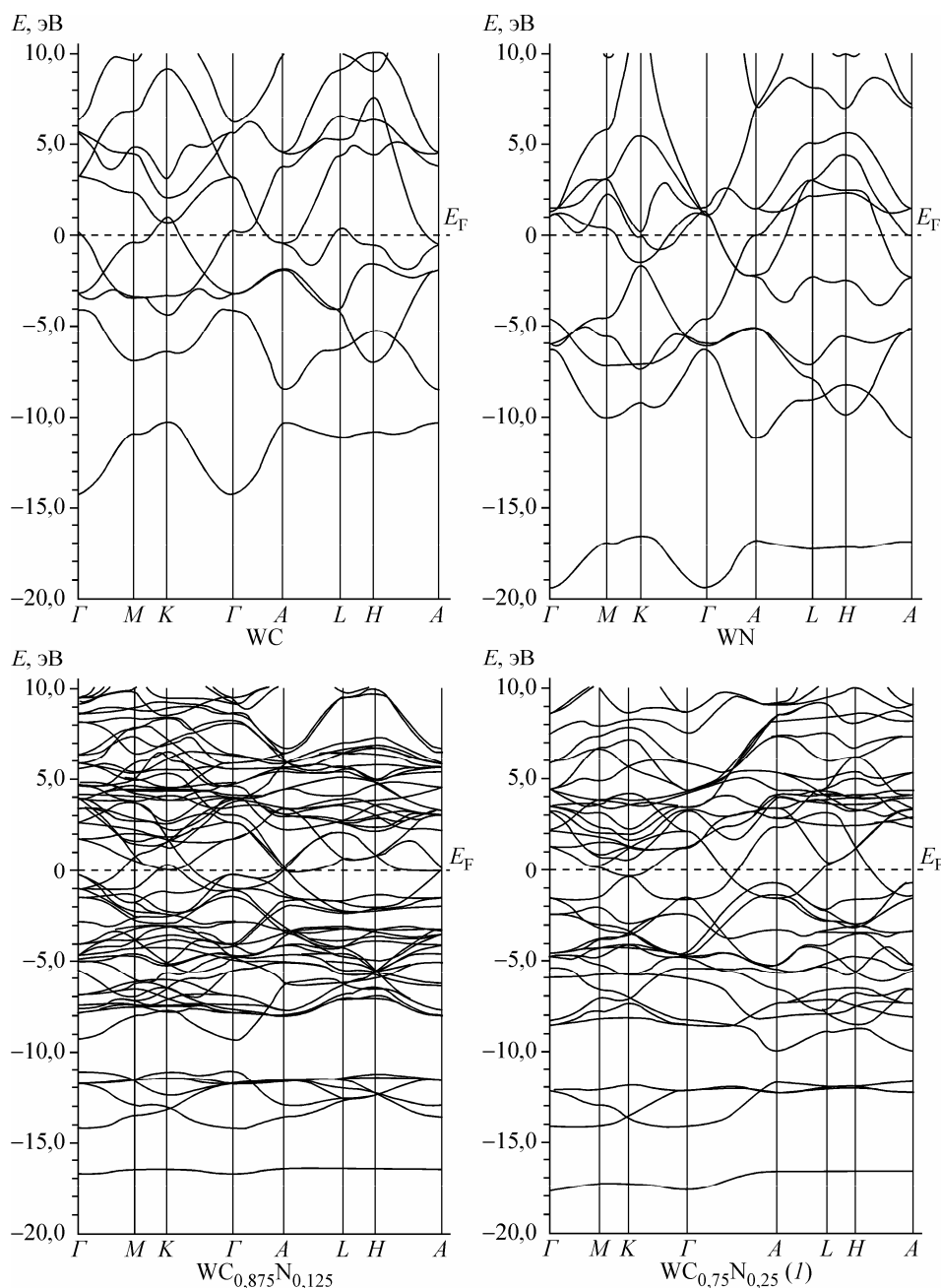


Рис. 3. Энергетические зоны гексагональных WC, WN, $WC_{0,875}N_{0,125}$ и $WC_{0,75}N_{0,25}$. В последнем случае приведена структура зон для наиболее устойчивой структуры (вариант 1 рис. 1)

край зоны проводимости (полоса D) включает антисвязывающие вклады состояний $W5d$ и $C2p$. Уровень Ферми (E_F) расположен в локальном минимуме ПС, разделяющем полосы связывающих и антисвязывающих состояний. Уровень Ферми пересекает полосу $W5d$, таким образом, WC имеет металлоподобный тип проводимости.

Основным отличием зонного спектра WN (см. рис. 4) является меньшее перекрытие состояний $W5d-N2p$ (т.е. некоторое ослабление ковалентных связей $W-N$), а также частичное заполнение антисвязывающей полосы $W5d$ за счет роста концентрации валентных электронов: от 10 е (WC) до 11 е (WN). При этом плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ резко возрастает (см. рис. 2) — прежде всего, за счет вкладов $W5d$ -состояний (см. табл. 2). В результате, как отмечалось, энергия когезии WN оказывается меньше, чем для WC.

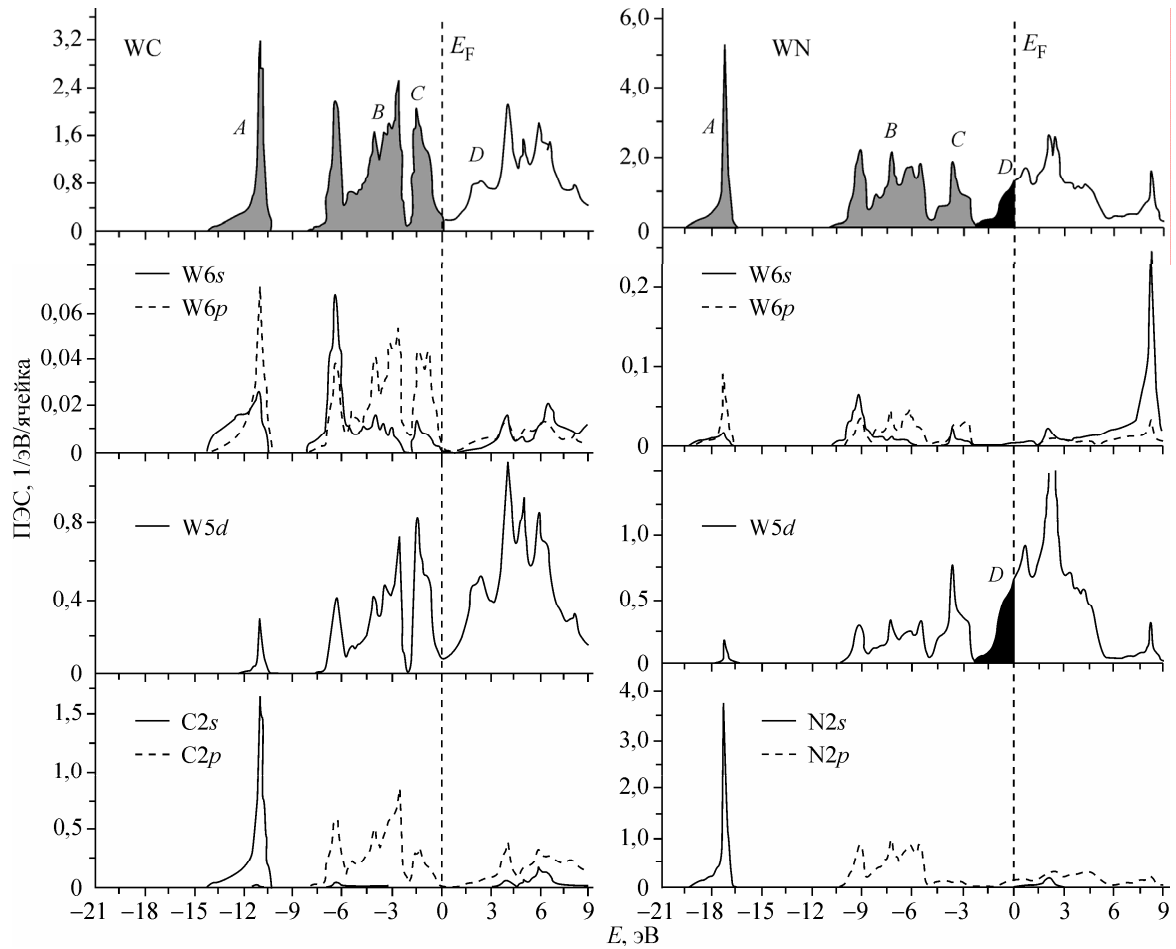


Рис. 4. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний гексагональных WC и WN. Выделена область заполнения антисвязывающих W5d-состояний (пик D)

Как видно из рис. 3, зонные спектры карбонитридов вольфрама имеют более сложную структуру. Для этих ТР в области занятой (валентной) зоны можно выделить по крайней мере пять основных полос: A , A' , B , B' и C (рис. 5). Полосы A и A' составлены в основном $N2s$ - и $C2s$ -состояниями, полосы B и B' — гибридные и включают перекрывающиеся состояния $W5d$ — $N2p$ - и $W5d$ — $C2p$ соответственно. Полоса C , как и в бинарных фазах WC и WN, организована в основном $W5d$ -состояниями, образующими связи W—W в сетках атомов вольфрама. Из данных рис. 5 и табл. 2 видно, что для карбонитридов $WC_{1-x}N_x$:

— E_F расположена в области заполненных $W5d$ -состояний, т.е. все эти ТР имеют металлоподобные свойства;

— с ростом N/C закономерно меняется относительная интенсивность пиков ПС A/A' и B/B' , когда плотность состояний $N2s, 2p$ возрастает (пики A , B) с одновременным уменьшением плотностей состояний $C2s, 2p$ (пики A' и B');

— с ростом N/C (т.е. увеличением концентрации валентных электронов) происходит последовательное заполнение дна зоны антисвязывающих состояний $W5d$, и величина $N(E_F)$ растет. Это непосредственно указывает на общую дестабилизацию химической связи в ряду $WC \rightarrow WC_{1-x}N_x \rightarrow WN$ и объясняет отмеченное ранее уменьшение E_{coh} этих систем. При этом важно подчеркнуть, что как изменение $N(E_F)$, так и параметров электронного спектра карбонитридов с изменением N/C носит немонотонный характер (см. рис. 2 и табл. 2, 3);

— параметры электронного спектра $WC_{1-x}N_x$ могут существенно изменяться в зависимости как от химического состава ТР, так и от типа упорядочения неметаллических атомов в составе

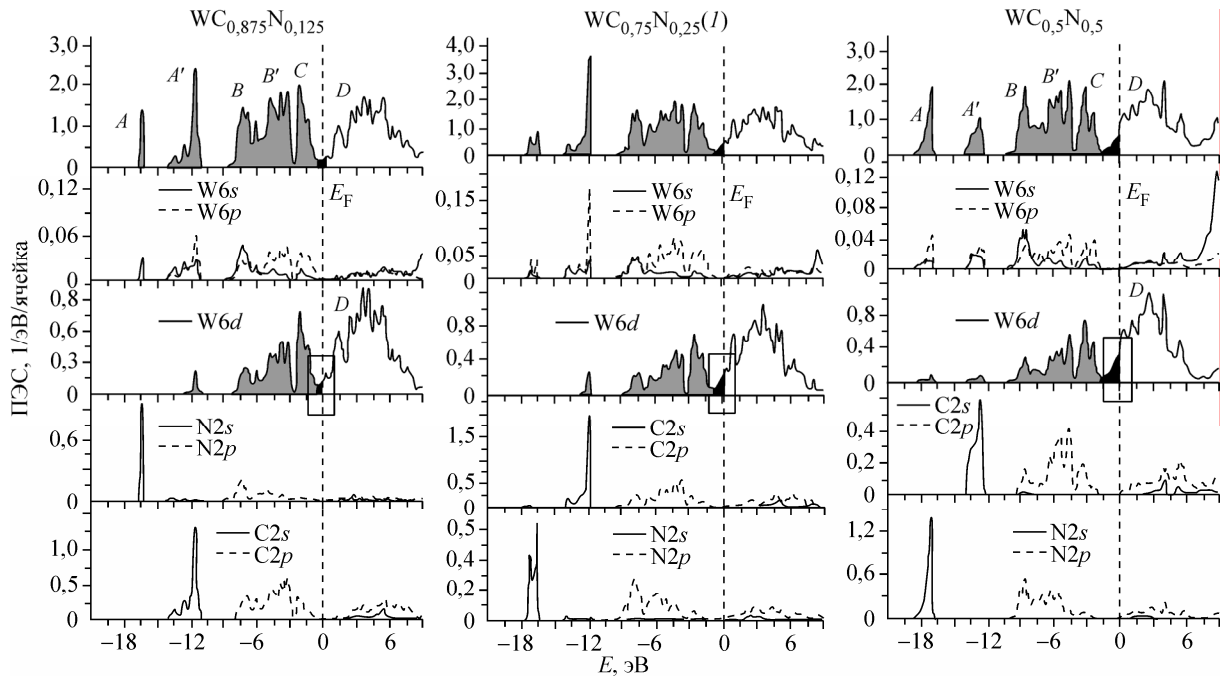


Рис. 5. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний гексагональных карбонитридов WC_{0,875}N_{0,125}, WC_{0,75}N_{0,25} (1) и WC_{0,5}N_{0,5}. Выделены области заполнения антисвязывающих W5d-состояний

конкретного карбонитрида. Например, из рис. 2 видно, что при изменении типа атомного упорядочения для WC_{0,75}N_{0,25} величина N(E_F) может меняться более чем в 2,5 раза: от 0,42 (вариант 1) до 1,14 сост./эВ форм. ед. (вариант 3). Эти изменения оказываются сравнимы с изменениями N(E_F) среди других исследованных нами составов: для WC_{0,875}N_{0,125} N(E_F) = 0,263 и для WC_{0,50}N_{0,50} N(E_F) = 0,80 сост./эВ форм. ед.

Таким образом, можно предположить, что направленное регулирование атомного упорядочения неметаллических атомов может стать не менее эффективным способом модификации свойств карбонитридов вольфрама, чем изменение их химического состава. Это видно, например, из данных табл. 3, где приведены величины коэффициентов низкотемпературной теплоемкости (γ) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ), которые мы оценили в модели свободных электронов как $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$.

Т а б л и ц а 3

Парциальная плотность состояний на уровне Ферми ($N^l(E_F)$, сост./эВ·ячейка), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости (γ , мДж·К⁻²·моль⁻¹) и молярная парамагнитная восприимчивость Паули (χ , в 10⁻⁴ эме/моль) для WC, WN, карбонитридов вольфрама WC_{1-x}N_x (x = 0,125, 0,25, 0,50), борокарбида WB_{0,5}C_{0,5} и боронитрида вольфрама WB_{0,5}N_{0,5}

Фаза	W5d	C2p	N2p	B2p	γ	χ	Фаза	W5d	C2p	N2p	B2p	γ	χ
WC	0,099	0,029	—	—	0,54	0,07	WC _{0,75} N _{0,25} (3)	0,664	0,055	0,040	—	2,69	0,35
WN	0,643	—	0,134	—	2,82	0,37	WC _{0,5} N _{0,5}	0,462	0,020	0,031	—	1,90	0,25
WC _{0,875} N _{0,125}	0,160	0,003	0	—	0,62	0,08	WB _{0,5} C _{0,5}	0,241	0,006	—	0,006	0,95	0,12
WC _{0,75} N _{0,25} (1)*	0,251	0,007	0,004	—	0,99	0,13	WB _{0,5} N _{0,5}	0,135	—	0,010	0,019	0,65	0,08
WC _{0,75} N _{0,25} (2)	0,363	0,016	0,007	—	1,43	0,19							

* Варианты 1—3 упорядочения примесных атомов азота в структуре WC, см. рис. 1.

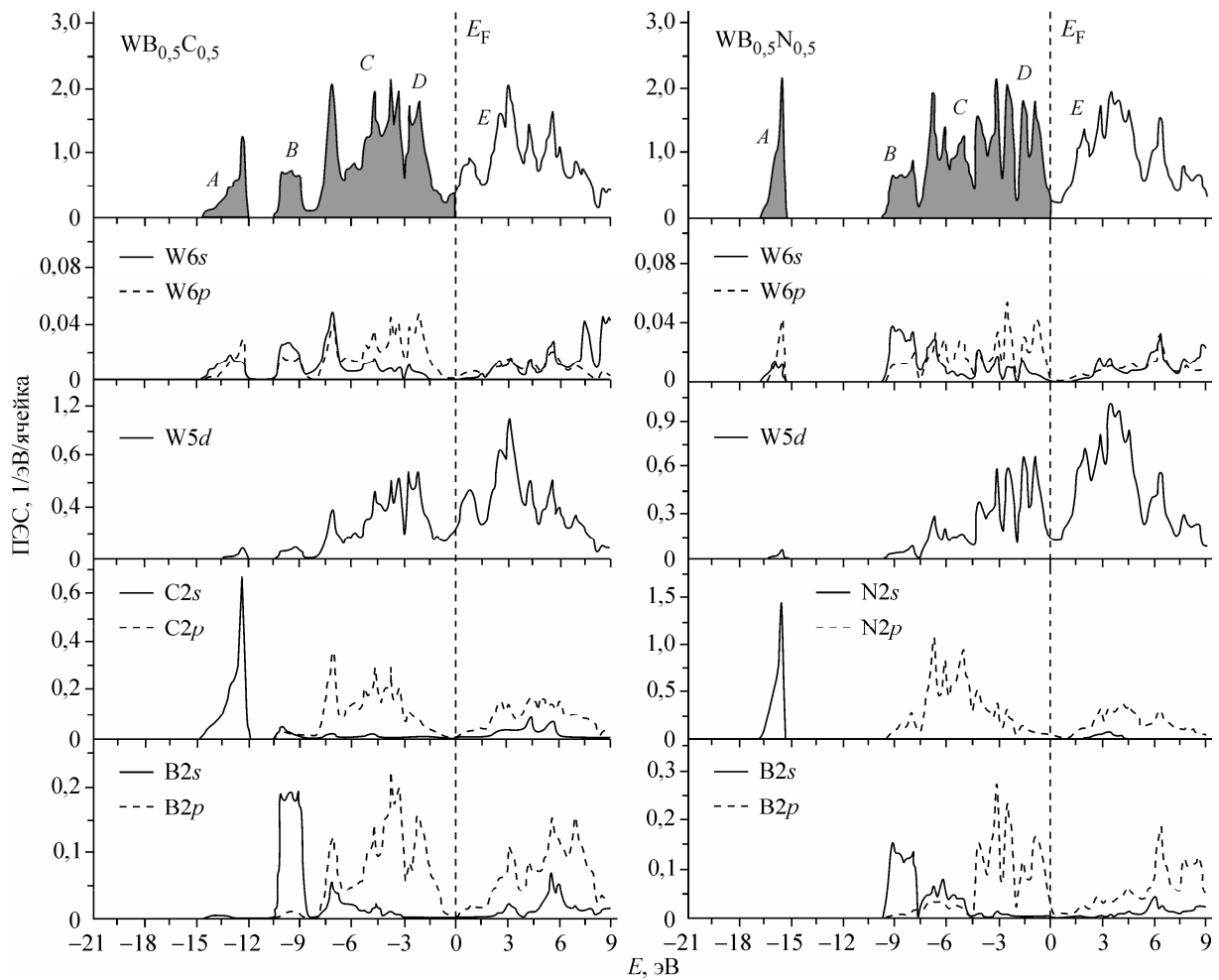


Рис. 6. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний гипотетических ТР борокарбида $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитрида вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$

Расчеты гипотетических гексагональных борокарбида $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитрида вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$ (см. табл. 1—3 и рис. 6) свидетельствуют, что занятые зоны борсодержащих ТР содержат четыре основные полосы состояний (A , B , C и D , см. рис. 6). Нижняя полоса (A) соответствует квазиостовным $N(C)2s$ -состояниям, а полоса $B2s$ -состояний (B) примыкает к нижнему краю гибридной полосы (C) $W5d$ — $N(C, B)2p$ -состояний. Кроме того, $B2p$ -состояния заметно примешиваются к прифермиевской полосе D , содержащей значительные вклады $W5d$ -состояний. Это позволяет предположить, что минимальные (по абсолютной величине) E_{coh} для борсодержащих ТР отражают понижение их устойчивости за счет ослабления связей W — W , когда часть $W5d$ -состояний, расположенных в интервале до -3 эВ ниже E_F , оказывается гибридной с $B2p$ -состояниями и участвует в образовании ковалентных p — d -связей с атомами бора. Это становится особенно наглядным при сравнении электронных спектров изоэлектронных WC (см. рис. 4) и $WB_{0,5}N_{0,5}$ (см. рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием метода FLAPW-GGA впервые предпринято сравнительное исследование электронного строения, структурных параметров, плотности, энергии когезии, коэффициентов низкотемпературной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули серии гексагональных карбонитридов вольфрама $WC_{1-x}N_x$ ($x = 0,125, 0,25, 0,50$) в срав-

нении с исходными бинарными фазами WC и WN, а также гипотетических ТР: борокарбида $WB_{0,5}C_{0,5}$ и боронитрида вольфрама $WB_{0,5}N_{0,5}$.

Найдено, что среди всех рассмотренных соединений максимальной (по абсолютной величине) энергией когезии обладают монокарбид вольфрама и ТР $WC_{1-x}N_x$ с малым содержанием азота ($x \leq 0,25$), минимальной — борсодержащие ТР: $WB_{0,5}C_{0,5}$ и $WB_{0,5}N_{0,5}$. Для $WC_{1-x}N_x$ с ростом отношения N/C (концентрации валентных электронов в ячейке) происходит трансформация их кристаллической структуры из гексагональной в ромбоэдрическую. В зависимости от состава $WC_{1-x}N_x$ параметры электронного спектра и свойства ТР меняются немонотонно, причем их изменение может зависеть не только от химического состава ТР, но также от типа упорядочения неметаллических атомов в составе конкретного карбонитрида.

Высказано предположение, что направленное регулирование атомного упорядочения неметаллических атомов в составе карбонитридов вольфрама может стать не менее эффективным способом модификации свойств этих ТР, чем изменение их химического состава.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 08-08-00034.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. – N. Y.: Academic, 1971.
2. *Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С.* Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.
3. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* / Ed. T. Oyama – L.: Blackie Acad. Prof., 1996.
4. *Gubanov V.A., Ivanovskii A.L., Zhukov V.P.* Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides. 2nd Ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
5. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Бекшаев А.В.* // Неорг. матер. – 1988. – **24**, № 10. – С. 1654 – 1660.
6. *Черкашенко В.М., Назарова С.З., Гусев А.И., Ивановский А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1196 – 1221.
7. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Швейкин Г.П.* // Журн. неорг. химии. – 1979. – **24**, № 3. – С. 629 – 641.
8. *Ivanovskii A.L., Shveikin G.P.* // Phys. Stat. Sol. – 1994. – **B181**, N 2. – P. 251 – 289.
9. *Зайнуллина В.М., Ивановский А.Л.* // Журн. неорг. химии. – 2002. – **47**, № 10. – С. 1501 – 1505.
10. *Shein I.R., Shein K.I., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L.* // Phys. Stat. Sol. – 2007. – **B244**, N 9. – P. 3198 – 3205.
11. *Курлов А.С., Гусев А.И.* // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 7. – С. 687 – 708.
12. *Asada N.* // J. Jpn. Soc. Powder – Powder Metall. – 2000. – **47**, N 5. – P. 496 – 501.
13. *Gogova G., Gesheva K., Veneva A.* // Mater. Lett. – 1998. – **35**, N 5-6. – P. 351 – 356.
14. *Blaaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al.* WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Vienna: Vienna Univ. Technol., 2001.
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 8. – P. 3865 – 3868.
16. *Bloch P.E., Jepsen O., Anderson O.K.* // Phys. Rev. – 1994. – **B49**, N 23. – P. 16223 – 16233.