

高压物理学报

高压偶联反应合成铂族金属氮化物OsN_x

刘德璞 张恒源 陶雨 贾旭 张瑞柯 贺端威 雷力

Synthesis of Platinum-Group Metal Nitride OsN_x through High-Pressure Coupling Reaction

LIU Depu, ZHANG Hengyuan, TAO Yu, JIA Xu, ZHANG Ruike, HE Duanwei, LEI Li

引用本文:

刘德璞, 张恒源, 陶雨, 等. 高压偶联反应合成铂族金属氮化物OsN_x[J]. 高压物理学报, 2025, 39(6):060101. DOI: 10.11858/gywlb.20251020

LIU Depu, ZHANG Hengyuan, TAO Yu, et al. Synthesis of Platinum-Group Metal Nitride OsN_x through High-Pressure Coupling Reaction[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(6):060101. DOI: 10.11858/gywlb.20251020

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20251020>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大腔体压机腔体压强28 GPa的标定方法

Pressure Calibration Method of 28 GPa for Large-Volume Press

高压物理学报. 2024, 38(3): 030201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230807>

高熵过渡金属二硼化物的高温高压合成

High-Temperature and High-Pressure Synthesis of High-Entropy Transition Metal Diborides

高压物理学报. 2024, 38(6): 063101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240790>

高压下主族金属富氮化合物的结构与含能特性

Structure and Energy Properties of Nitrogen-Rich Compounds of Main Group Metals under High Pressure

高压物理学报. 2024, 38(4): 040101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230810>

Pb系简单钙钛矿氧化物PbMO₃ (M=3d过渡族金属) 的高温高压制备及物性研究

High Pressure Synthesis and Physical Properties Investigation of Pb-Based Simple Perovskite Oxides PbMO₃ (M=3d transition metals)

高压物理学报. 2024, 38(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230786>

CuTe₂单晶的高温高压合成和物性表征

High-Temperature and High-Pressure Synthesis and Characterization of CuTe₂ Single Crystal

高压物理学报. 2024, 38(2): 020104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230841>

高压固相拓扑聚合合成纳米碳材料

Synthesis of Nano-Carbon Materials by High Pressure Solid-State Topochemical Polymerization

高压物理学报. 2023, 37(6): 060101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230749>

高压偶联反应合成铂族金属氮化物 OsN_x

刘德璞, 张恒源, 陶 雨, 贾 旭, 张瑞柯, 贺端威, 雷 力

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 铂族金属氮化物是一类新型超不可压缩超硬材料, 通常借助激光加热金刚石压砧 (laser-heated diamond anvil cell, LHDAC) 技术, 通过单质元素化合反应法 ($A+B=AB$) 在高温高压下 (2 000 K、高于 45 GPa) 合成, 探索有效降低合成压力的非常规化学合成方法对于开发和利用铂族金属 (platinum-group metals, PGM) 氮化物具有重要意义。以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_2\text{O}_3$ 、h-BN、Os 粉为反应前驱体, 在大腔体压机提供的高温高压 (1 800~2 100 K、15 GPa) 条件下, 首次通过新型高压偶联 (high-pressure coupling, HPC) 反应合成了 OsN_x ($0.16 \leq x \leq 0.38$)。HPC 反应合成出的金属块状产物一般为 OsN_x 与铁基氮化物复合的块体合金, 利用微区 X 射线衍射、扫描电子显微镜对块状合金产物进行物相和结构表征, 结果显示, HPC 反应可以在远低于高压单质元素化合反应所需 50 GPa 压力阈值的条件下合成理论预测的六方 OsN_2 结构的 OsN_x (空间群为 $P6_3/mmc$), N 原子在 Os 晶体内部占据晶格的间隙位。HPC 反应能够有效降低金属 Os 氮化的能量势垒, 形成非化学计量比的 OsN_x 化合物, 为在低压条件下制备铂族金属氮化物块体材料开辟了一条新的合成途径。

关键词: 高压偶联反应; 铂族金属氮化物; 氮化钷; 大腔体压机; 高温高压

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

铂族金属是指钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)和铂(Pt)这 6 种过渡金属元素^[1-2]。半径小的轻元素(如 N)可以扩散到铂族金属晶格的间隙位置, 形成具有短共价键的间隙化合物, 进而提升材料的力学性能^[3]。铂族金属氮化物作为超不可压缩超硬材料的有力候选者, 其潜在应用受到了越来越多的关注。例如: OsN_2 、 IrN_2 和 PtN_2 已被证明具有可与传统超硬材料相媲美的超高体积模量^[4-9]。然而, 铂族金属和 N 都具有极高的化学惰性, 其单质之间难以直接反应形成稳定的化合物, 常温常压条件不利于氮掺入铂族金属的晶格^[3], 高温高压方法有望解决这一难题。Gregoryanz 等^[7]在 45~50 GPa、2000 K 以上的高压高温条件下, 利用激光加热金刚石压砧 (laser-heated diamond anvil cell, LHDAC) 技术合成了首个铂族金属氮化物 PtN_2 , 随后被证实为黄铁矿结构的 PtN_2 ^[5]。Young 等^[6]在 50 GPa、2000 K 的条件下利用高压单质元素化合反应合成了 IrN_2 和 OsN_2 , 并通过从头算结构优化计算方法确定了其化学计量比。在众多铂族金属氮化物中, OsN_x 已被预测出多种结构^[10-14], 然而, OsN_x 并未在高压合成实验中表现出结构多样性。目前, 正交结构的 OsN_2 (空间群 $Pnnm$) 仍然是唯一被实验观测到的 OsN_x 构型。因此, 通过实验合成不同结构和化学配比的 OsN_x , 解析其物理和化学性质, 对于理解铂族金属氮化物的结构-性能关系、拓展其应用领域至关重要。此外, 采用 LHDAC 技术通过高压单质元素化合反应合成钷氮化物所需的压力较高, 化学反应不完全, 产物为多相混合, 且微米级样品难以实现推广应用; 目前, 尚没有关于大腔体压机高压合成 OsN_x 块体的研究工作。

* 收稿日期: 2025-01-23; 修回日期: 2025-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(U2030107); 中央高校基本科研业务费专项资金(2020SCUNL107)

作者简介: 刘德璞(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事过渡金属氮化物高压合成研究。

E-mail: 1041561733@qq.com

通信作者: 雷 力(1980—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压物理与化学研究. E-mail: lei@scu.edu.cn

高压化学反应法合成新型过渡金属氮化物具有显著优势。2009 年, Lei 等^[15] 基于大腔体高压技术提出了一种高压固相复分解 (high-pressure solid-state metathesis, HSM) 反应路径, 通过 LiGaO₂ 和 BN 在高温高压下发生复分解反应, 制备结晶良好的 GaN 晶体。HSM 反应可以有效降低化学反应焓, 在热力学上有利于金属原子与硼原子之间进行离子交换, 形成结晶度良好的过渡金属氮化物^[16-17]。2013 年, Lei 等^[18] 进一步发展了 HSM 反应, 以三元金属氧化物 (A_xM_yO_z, 其中, A 为碱性或碱土金属, M 为主族或过渡金属) 和六方氮化硼 (h-BN) 为反应前驱体, 通过进一步优化 HSM 反应路径, 合成出球状块体 Fe₃N、结晶良好的 Re₃N 等过渡金属氮化物。在此基础上, 2023 年, Zhang 等^[19] 提出了一种新型高压偶联 (high-pressure coupling, HPC) 反应, 该反应的主反应是 Fe₂O₃/FeOOH 与 h-BN 之间发生的 HSM 反应, 耦合的副反应是金属单质 Re 的氮化反应。通过 HPC 反应, 可将 5d 金属氮化物 Re₂N 的合成压力条件从 20 GPa 降至 10 GPa, 且合成的样品为毫米级块体合金。能否通过设计新型 HPC 反应, 克服铂族金属对 N 的化学反应惰性, 合成 OsN_x 块体材料? 针对此问题, 本研究将在远低于 50 GPa 的化合反应压力阈值下探索 Os-N 高压化学反应行为, 研究 OsN_x 的结构特性, 以期拓宽 HPC 反应合成的应用边界, 为高温高压环境下合成新型铂族金属氮化物材料提供新的思路和方法。

1 样品合成与结构表征

以 Fe₂O₃/Co₂O₃、h-BN、Os 粉末 (粒径约 1 μm) 为前驱体, 按照优化的摩尔比称量后, 在研钵中充分研磨并初步混合, 再通过混料机机械混合, 以确保均匀性, 如图 1(a) 所示。取适量混合粉末, 通过千斤顶在预压模具中初步压制制成直径为 3.5 mm、高度为 4 mm 的圆柱体, 然后放入 h-BN 高压腔。图 1(b) 为高压实验组装示意图。采用钼片 (厚 0.05 mm) 作为加热层, 氧化铝作为保温材料, 氧化镁作为传压介质, 在四川大学高压科学与技术实验室的 DS 6×8 MN 大腔体压机上进行 14-8 二级高压合成实验。图 1(c) 展示了高温高压实验流程, 以 3.75 GPa/h 的速率将样品腔加压至 15 GPa 后, 进入保压阶段, 然后开始加热, 以 Fe₂O₃ 为前驱体的实验的最高温度为 1800 K, 以 Co₂O₃ 为前驱体的实验的最高温度为 2100 K, 维持最高温度 2 min 后缓慢降温, 待恢复至室温后卸压, 并回收样品。在高压腔内可回收到直径达 1 mm 的金属块体。通常一次高压实验可获得若干颗近似球形的块状合金产物。

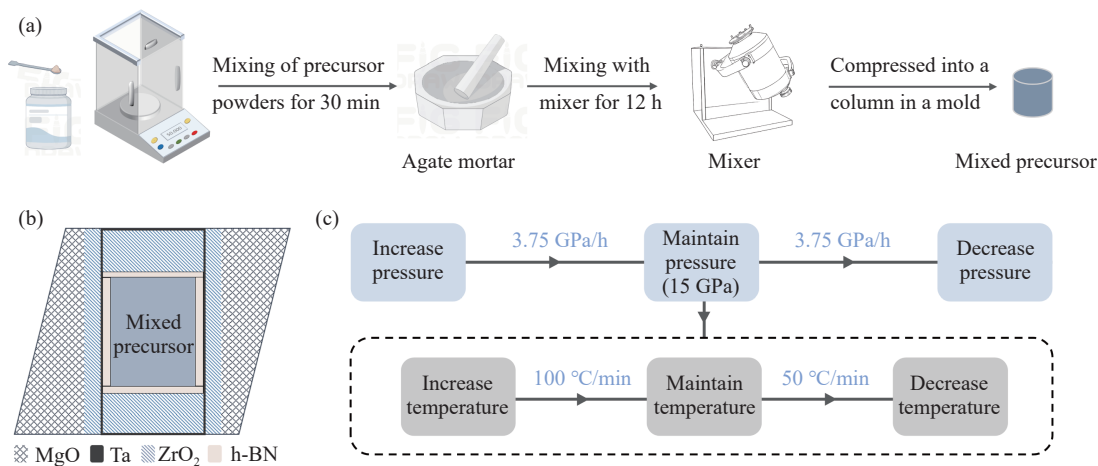


图 1 (a) 混合前驱体的制备流程, (b) 实验组装, (c) 高温高压实验流程

Fig. 1 (a) Preparation process of the mixed precursor; (b) experimental assembly; (c) high-temperature and high-pressure experimental procedure

对块状合金样品进行超声水洗后抛光, 获得径长约 500 μm 的平面。采用截面直径为 300 μm 的 X 射线对该平面进行微区 X 射线衍射测试 (Bruker D8 Discover, Co Kα), 扫描范围为 30° ≤ θ ≤ 120°, 步长为 0.02°。利用扫描电子显微镜 (JSM-IT500HR, JEOL) 观察样品中各相的分布情况, 并利用能量色散 X 射线光谱仪 (INCA E250, Oxford Instruments) 检测样品中各相的元素组成。在进行 X 射线能量色散谱

(energy dispersive spectroscopy, EDX)实验之前,在样品的抛光表面沉积 5 nm 厚的铂层,以增加导电性。FeS₂、Co、Os(v)和 BN 作为 EDX 标准,分别用于量化 Fe、Co、Os、B 和 N^[20]。

2 结果与讨论

本研究设计的 HPC 反应以 HSM 反应为主反应,Os 的氮化为副反应,在大腔体压机产生的 15 GPa、1 800~2 100 K 的高压高温条件下合成 OsN_x 块体材料。通过调整前驱体搭配方式及用量,进行了 10 组高压合成实验。对实验所得样品的形貌进行对比,结果显示,降低前驱体 Os 的用量更有利于获得形貌良好的块状合金产物。选取最典型的 3 组实验进行对比分析,结果见表 1(p 为压力, T 为温度),所得合金样品的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像如图 2(a)、图 2(d)和图 2(g)所示。在样品内部可以观察到 2 种明暗衬度不同的区域:原子序数较大的元素或化合物对电子的散射能力较强,产生的背散射电子数量较多,因而显得较亮;而原子序数较小的元素或化合物则显得较暗。通过 EDX 面扫描模式分析合金样品中的元素分布趋势,在图 2(b)、图 2(c)、图 2(e)、图 2(f)、图 2(h)、图 2(i)

表 1 典型实验的前驱体、温度压力条件及块体合金产物的能谱元素分析结果

Table 1 Precursors, temperature-pressure conditions, and EDX analysis results of bulk alloy products in typical experiments

Exp. No.	Precursors	p/GPa	T/K	Atom fraction in the light area/%		Atom fraction in the gray area/%		
				Os	N	Fe	Co	N
1	3Fe ₂ O ₃ , 6BN, Os	15	1 800	78.61	21.39	65.49		34.61
2	3Co ₂ O ₃ , 6BN, Os	15	2 100	72.41	27.59		74.71	25.29
3	3Fe ₂ O ₃ , 3Co ₂ O ₃ , 12BN, Os	15	1 800	77.34	12.66	26.81	45.81	27.38

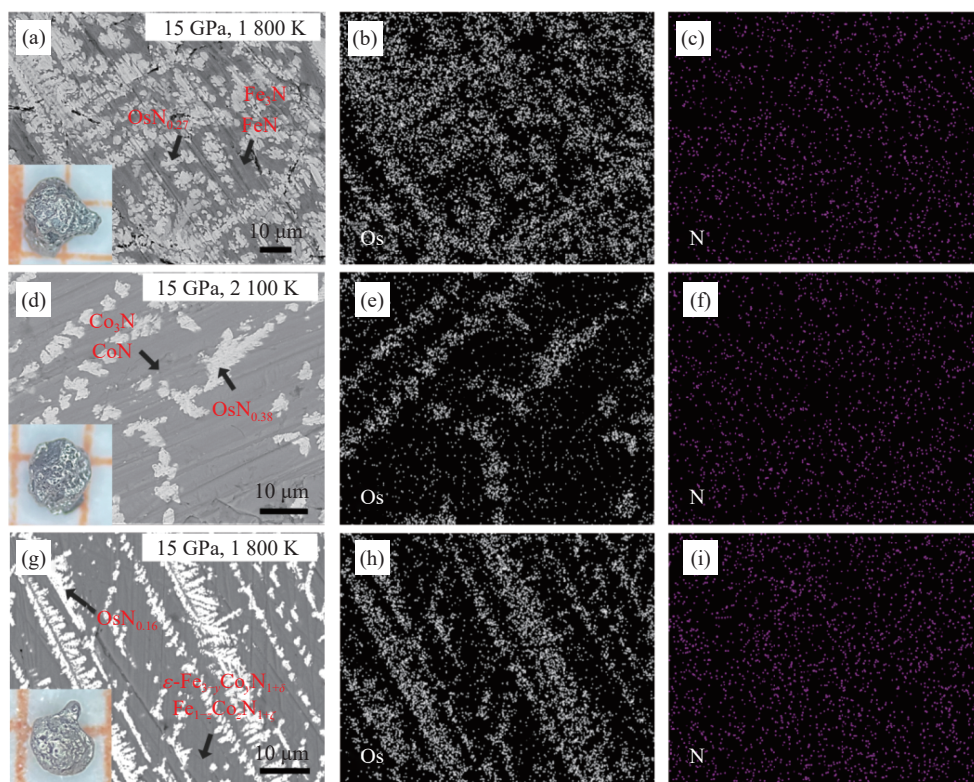


图 2 实验 1 (a~c)、实验 2 (d~f)、实验 3 (g~i) 所获得的合金块体的 SEM 图像及 EDX 面扫描元素分布图像(插图为块体合金产物的光学照片)

Fig. 2 SEM images and EDX elemental mapping of bulk alloy products obtained in Exp. 1 (a~c), Exp. 2 (d~f), and Exp. 3 (g~i) (The insets are optical photographs of the bulk alloy products)

中,白色点代表 Os 元素,粉色点代表 N 元素。对比 SEM 图像的明暗区域,可以发现:Os 集中于亮白色区域,N 元素则主要分布于灰色区域,少量 N 存在于 Os 聚集区形成二元氮化物;此外,在 2 种颜色的区域中均未检测出 B 信号。对明暗 2 个区域各取 10 个随机点位,通过 EDX 点扫描模式采集各点所含元素的原子百分比,筛除误差较大的点位后,求平均值,结果如表 1 所示。需要注意的是,在亮白色区域的 10 个点位中,通常仅 4~6 个位置存在明显的 N 信号,切换不同位置采集信号均表现出类似的结果,表明在 15 GPa、1 800~2 100 K 的高压高温环境下 N 在 Os 晶格中表现出非均匀扩散行为,表 1 仅统计这些含 N 点位的原子百分比。

对 Os 基和 Fe 基 2 个区域进行物相分析,图 3(a)~图 3(c) 为实验 1~实验 3 所得块状合金样品抛光面的微区 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱。可以看出,以 Fe₂O₃、h-BN、Os 为前驱体的块状合金产物由 Fe₃N、FeN(对应 SEM 图像中的深灰色区域)和 OsN_x(对应 SEM 图像中的亮白色区域)构成,由表 1 所示的 EDX 原子比确定这种低氮含量的 OsN_x 为 OsN_{0.27}。另外,以 Co₂O₃、h-BN、Os 为前驱体的块状合金产物中,SEM 图像中的深灰色区域为 Co₃N、CoN,亮白色区域为 OsN_{0.38}。实验 3 所得块状合金产物的 SEM 图像中的深灰色区域为三元铁基金属氮化物 Fe_{3-y}Co_yN_{1+δ} 和 Fe_{1-z}Co₂N_{1+ζ},亮白色区域为 OsN_{0.16}。

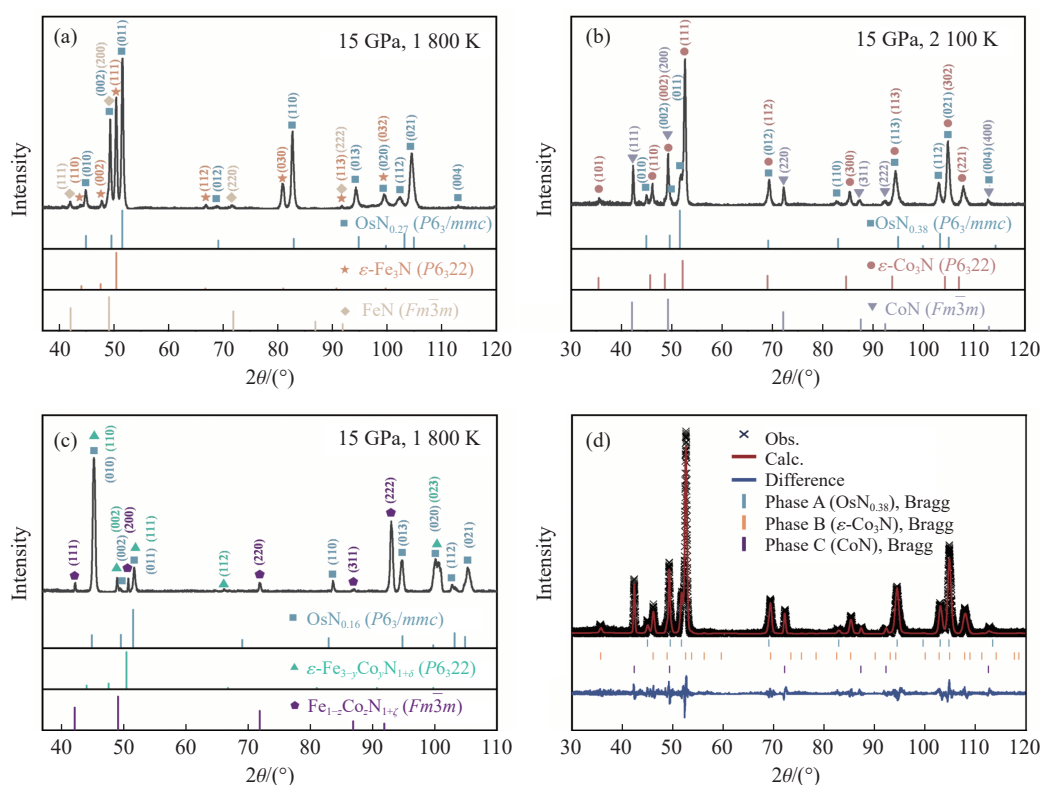
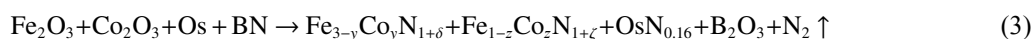
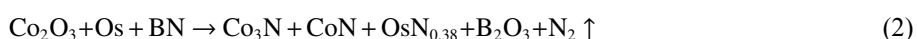
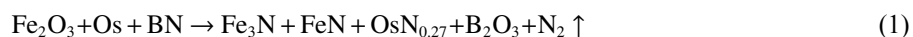


图 3 实验 1 (a)、实验 2 (b)、实验 3 (c) 中块状合金产物的 XRD 谱及实验 2 中块状合金产物的 XRD 精修谱 (d)

Fig. 3 XRD patterns of the bulk alloy products obtained from Exp. 1 (a), Exp. 2 (b) and Exp. 3 (c); the refined XRD pattern of the bulk alloy product obtained from Exp. 2 (d)

本研究所涉及的 HPC 化学反应方程式为



参与反应的前驱体 Os 为六方(hexagonal close-packed, hcp)结构,空间群为 $P6_3/mmc$,图 3 所示 3 种 OsN_x 均与 hcp-Os 有相同的晶体结构和空间群,由于 N 进入 Os 晶格导致晶格膨胀,OsN_x 的 XRD 峰位相

较于 hcp-Os 均向低角度方向偏移。采用 Rietveld 方法精修实验 3 所得合金产物的 XRD 谱, 如图 3(d) 所示, 精修后的计算谱与实验谱在主要衍射峰位上表现出良好的一致性。块体样品存在较强的择优取向, 导致部分衍射峰的实验谱与计算谱在强度上不完全一致, 因此, 加权方差因子 $R_{wp}=25.6\%$, 拟合优度因子 $\chi^2=1.21$, 精修结果具有一定的参考性。图 4 为金属 Os^[21]、理论预测的六方 OsN₂^[14] 以及 HPC 反应合成的 OsN_{0.38} 的晶体结构示意图, 相应的晶胞参数(a 、 c 、 V)如表 2 所示。在 hcp-Os 晶格中, 如图 4(a) 所示, Os 占据 Wyckoff 2c 位, hcp-OsN₂ 晶格(图 4(b))中 Os 位于 2d。已有计算结果表明, 从能量角度上看, hcp-OsN₂ 中 N 占据 4e 位置并形成 N—N 键是有利的, 将获得较强的结构稳定性^[14]。对比 Os 与 OsN₂ 的晶胞参数, 可以发现, N 进入 Os 晶格对 c 轴长度有更明显的增强效果, 这是 N—N 键沿 c 轴平行排列造成的。相较于 Os, OsN_{0.38} 的 a 轴延伸约 0.26%, c 轴延伸约 0.32%, 表现出与 hcp-OsN₂ 类似的结构变化特性。此外, 当前通过 LHDAC 合成的 OsN₂ 为马氏体型正交结构, Os 阳离子被 6 个 N 阴离子包围^[10], 与本工作所合成的 OsN_x 并非同一结构类型。因此, 从晶体类型和结构稳定性上看, HPC 反应合成的 OsN_x 符合理论预测的 hcp-OsN₂ 构型, N 倾向于对 Wyckoff 4e 位置进行不完全占位, 如图 4(c) 所示, 而较低的占位率并未产生新的晶面, 使这种间隙固溶体仍然保持 hcp-Os 的结构。

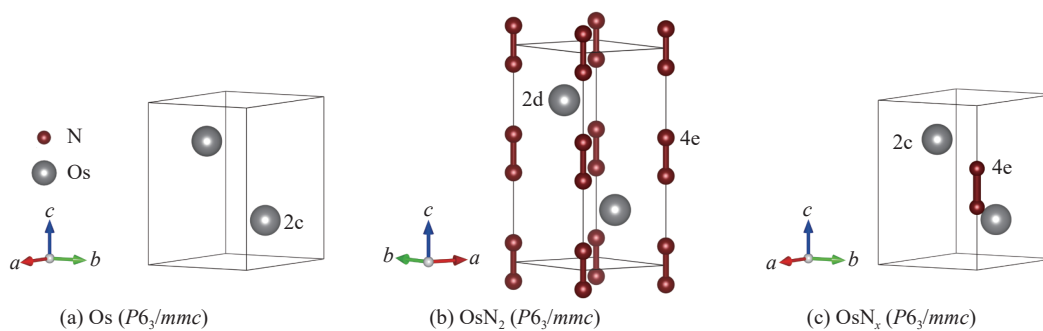


图 4 Os^[21]、OsN₂(计算结构)^[14]、N 原子非化学计量比 OsN_x 的晶体结构示意图

Fig. 4 Schematic crystal structures of Os^[21], OsN₂ (computational structure)^[14], and OsN_x of non-stoichiometric ratio with N atoms

表 2 Os、OsN₂ 和 OsN_{0.38} 的晶胞参数对比

Table 2 Comparison of unit cell parameters for Os, OsN₂, and OsN_{0.38}

Os/Os nitrides	Space group	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	Method	Ref.
Os	$P6_3/mmc$	2.701 3(7)	4.272 6(4)	27.000 2(1)	XRD	[21]
OsN ₂	$P6_3/mmc$	3.030 87	7.440 02	59.188 7	FPLAPW	[14]
OsN _{0.38}	$P6_3/mmc$	2.708 2	4.286 2	27.224 7(2)	XRD	This work

Note: FPLAPW means full potential linearized augmented plane wave.

由 HPC 反应合成 OsN_x 的原理如图 5 所示。在保温阶段, 高压腔内因 HSM 反应形成良好的 B₂O₃ 熔融态环境, 从 BN 中置换出的 N 一部分形成液态 N₂, 另一部分以自由基 N· 的形式与 Fe/Co 结合形成铁基氮化物。由于 Os 与铁基氮化物及 BN 均不单独发生反应, 因此, OsN_x 中 N 的来源同样为 N·。Co 与 N· 的结合能力低于 Fe 与 N· 的结合能力^[22], 以 Co₂O₃ 为前驱体时可促进更多的 N· 与 Os 结合, 使合金产物中 OsN_x 的 N 含量增加。实验 3 同时使用了 2 种铁基氧化物前驱体, 导致 Fe、Co、Os 三者同时参与和 N· 的结合, 这种对氮自由基的竞争作用使得生成的 OsN_x 中的 N 含量相对较低。当反应趋于平衡状态时, 先前累积的大量铁基氮化物会进一步聚集, 并通过收缩表面积的方式降低表面能, 实现自身在该条件下的稳定存在。在等体积的几何体中, 球体的表面积最小^[18], 因此, 铁基氮化物液滴趋于聚集成球体, OsN_x 因具有较大的密度而沉积其内部。

较为有趣的是, 块状合金产物中 OsN_x 呈现枝晶偏析状态。Os 的熔点随着环境压力的升高呈上升

趋势, 15 GPa 时, 其熔点约为 4200 K^[23], 因此, Os 以固相参与反应。在远低于熔点 57% 的温度下形成枝晶偏析是因为在固相中溶质原子 N 的扩散速度通常比液相中慢得多, 意味着在合金凝固时, 固相中的 N 原子无法充分扩散, 导致成分偏析。此外, 非化学计量比的 OsN_x 中 N 的浓度还取决于实验压力和温度, 更高的温度意味着 N 可以获得更快的扩散速率, 而压力则在一定程度上阻碍晶格膨胀, 降低生成焓, 允许在 Os 晶格中保留更多 N 原子^[18]。由此可以推测, 如果进一步提升组装的加热极限至 Os 的熔点, Os 以液态形式参与反应将大幅提升氮化效率及 OsN_x 产物的 N 含量, 攻克超高温加热技术壁垒将是一项极具挑战性的工作。

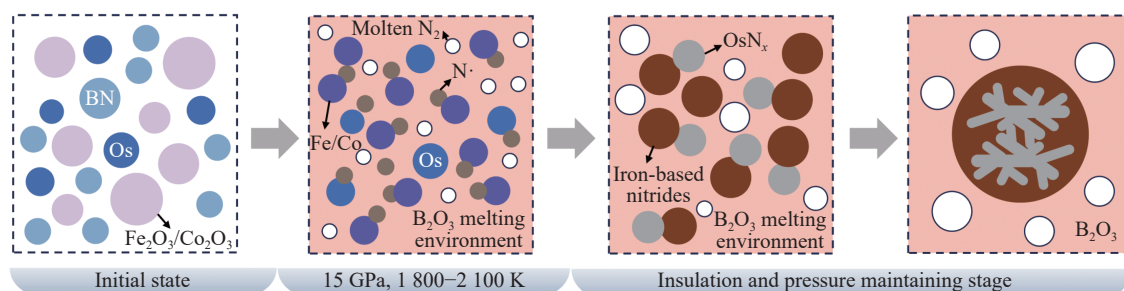


图 5 HPC 反应合成 OsN_x 的原理示意图

Fig. 5 Schematic diagram illustrating the principle of OsN_x synthesis via the HPC reaction

相较于利用 LHDAC 实现高压单质元素化合反应, HPC 反应无需依赖极高的压力来破坏氮氮三键以生成氮自由基。该反应首次在远低于 50 GPa 的压力阈值下启动 Os 的氮化进程, 并且通过变换前驱体的种类, 有效调控 OsN_x 中的 N 含量, 因此, 它是一种有别于高压单质元素化合反应及 HSM 的新反应类型。HPC 反应作为一种高效且灵活的化学合成方法, 不仅拓展了高压化学研究边界, 还能够在更低的压力和温度范围内发现具有新颖结构的材料。HPC 反应结合大腔体压机原位探测技术, 如原位 X 射线成像、超声测量、中子衍射等, 有望进一步揭示新型铂族金属氮化物材料在极端高压条件下的结构形成机制、相变过程、弹性性质及动力学行为等一系列难题, 为新材料探索、非常规化学合成、地球与行星科学等领域研究提供新的突破点。

3 结 论

利用 HPC 反应首次在 15 GPa 的压力条件下合成 OsN_x ($x=0.16, 0.27, 0.38$), EDX 和 XRD 结果显示, OsN_x 是基于 Os 六方晶格形成的低氮间隙固溶体, N 在 Wyckoff 4e 位置不完全占位。HPC 反应能够有效降低 Os 氮化的能量势垒, 为在更低的压力条件下合成铂族金属氮化物开辟了一条新的有效途径, 有望推动高压化学方法理论与实验技术的进一步发展。

参考文献:

- [1] WEILAND R, LUPTON D F, FISCHER B, et al. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals: properties of pure iridium at high temperature [J]. *Platinum Metals Review*, 2006, 50(4): 158–170.
- [2] GUNN G. Platinum-group metals [M]//GUNN G. *Critical Metals Handbook*. Hoboken: Wiley, 2014: 284–311.
- [3] IVANOVSKII A L. Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2009, 78(4): 303–318.
- [4] CHEN W, TSE J S, JIANG J Z. An *ab initio* study of 5d noble metal nitrides: OsN₂, IrN₂, PtN₂ and AuN₂ [J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(3/4): 181–186.
- [5] YU R, ZHAN Q, ZHANG X F. Elastic stability and electronic structure of pyrite type PtN₂: a hard semiconductor [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(5): 051913.
- [6] YOUNG A F, SANLOUP C, GREGORYANZ E, et al. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN₂ and OsN₂ [J]. *Physical*

- [Review Letters](#), 2006, 96(15): 155501.
- [7] GREGORYANZ E, SANLOUP C, SOMAYAZULU M, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride [J]. [Nature Materials](#), 2004, 3(5): 294–297.
- [8] FU H Z, LIU W F, PENG F, et al. Theoretical investigations of structural, elastic and thermodynamic properties for PtN₂ under high pressure [J]. [Physica B: Condensed Matter](#), 2009, 404(1): 41–46.
- [9] CROWHURST J C, GONCHAROV A F, SADIGH B, et al. Synthesis and characterization of the nitrides of platinum and iridium [J]. [Science](#), 2006, 311(5765): 1275–1278.
- [10] CHEN Z W, GUO X J, LIU Z Y, et al. Crystal structure and physical properties of OsN₂ and PtN₂ in the marcasite phase [J]. [Physical Review B](#), 2007, 75(5): 054103.
- [11] LI Y W, MA Y M. Crystal structure and physical properties of OsN: first-principle calculations [J]. [Solid State Communications](#), 2010, 150(15/16): 759–762.
- [12] ZHAO W J, XU H B, WANG Y X. A hard semiconductor OsN₄ with high elastic constant c_{44} [J]. [Physica Status Solidi \(RRL\)–Rapid Research Letters](#), 2009, 3(7/8): 272–274.
- [13] ZHENG J C. Superhard hexagonal transition metal and its carbide and nitride: Os, OsC, and OsN [J]. [Physical Review B](#), 2005, 72(5): 052105.
- [14] SOTO G. Computational study of Hf, Ta, W, Re, Ir, Os and Pt pernitrides [J]. [Computational Materials Science](#), 2012, 61: 1–5.
- [15] LEI L, HE D W. Synthesis of GaN crystals through solid-state metathesis reaction under high pressure [J]. [Crystal Growth & Design](#), 2009, 9(3): 1264–1266.
- [16] LEI L, ZHANG L L. Recent advance in high-pressure solid-state metathesis reactions [J]. [Matter and Radiation at Extremes](#), 2018, 3(3): 95–103.
- [17] 高上攀, 雷力, 胡启威, 等. 三元铁基金属氮化物的高压复分解反应合成 [J]. [高压物理学报](#), 2016, 30(4): 265–270.
GAO S P, LEI L, HU Q W, et al. High-pressure solid-state metathesis synthesis of ternary iron-based metal nitrides [J]. [Chinese Journal of High Pressure Physics](#), 2016, 30(4): 265–270.
- [18] LEI L, YIN W W, JIANG X D, et al. Synthetic route to metal nitrides: high-pressure solid-state metathesis reaction [J]. [Inorganic Chemistry](#), 2013, 52(23): 13356–13362.
- [19] ZHANG H Y, WU B B, LIU J Y, et al. High-pressure coupling reactions to produce a spherical bulk Re_xN/Fe₃N composite [J]. [Inorganic Chemistry](#), 2023, 62(16): 6263–6273.
- [20] OHFUJI H, YAMAMOTO M. EDS quantification of light elements using osmium surface coating [J]. [Journal of Mineralogical and Petrological Sciences](#), 2015, 110(4): 189–195.
- [21] GODWAL B K, YAN J, CLARK S M, et al. High-pressure behavior of osmium: an analog for iron in Earth's core [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2012, 111(11): 112608.
- [22] WU B B, ZHANG F, HU Q W, et al. The effect of interstitial-site nitrogen on structural, elastic, and magnetic properties of face-center cubic Co [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2021, 129(10): 105901.
- [23] PATEL N N, SUNDER M. High pressure melting curve of osmium up to 35 GPa [J]. [Journal of Applied Physics](#), 2019, 125(5): 055902.

Synthesis of Platinum-Group Metal Nitride OsN_x through High-Pressure Coupling Reaction

LIU Depu, ZHANG Hengyuan, TAO Yu, JIA Xu, ZHANG Ruike, HE Duanwei, LEI Li

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China*)

Abstract: Platinum-group metals (PGMs) nitrides represent a new class of super incompressible superhard materials, typically synthesized under extreme conditions (above 45 GPa, 2000 K) using laser-heated diamond anvil cell (LHDAC) technology via monatomic elemental chemosynthesis (A+B=AB). Exploring

non-conventional synthesis methods that significantly reduce the required pressures is crucial for advancing the development and application of PGMs nitrides. In this work, OsN_x ($0.16 \leq x \leq 0.38$) was synthesized for the first time via a novel high-pressure coupling (HPC) reaction, using Fe₂O₃/Co₂O₃, h-BN, and Os powders as precursors under high-temperature and high-pressure conditions (15 GPa, 1 800–2 100 K) in a large-volume press. The HPC-synthesized metal bulk products primarily consist of OsN_x alloyed with iron-based nitrides. Phase composition and structural characterization via X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) confirm the formation of hexagonal OsN₂ (space group $P6_3/mmc$), as theoretically predicted, at pressures well below the 50 GPa threshold typically required for high-pressure monatomic elemental combination reactions. The nitrogen atoms partially occupy interstitial sites within the Os crystal structure. This study demonstrates that the HPC reaction effectively lowers the energy barrier for Os nitration, facilitating the formation of non-stoichiometric OsN_x compounds. These findings open a new synthetic route for bulk PGM nitride materials under significantly reduced pressure conditions.

Keywords: high-pressure coupling reaction; platinum-group metals nitrides; osmium nitrides; large-volume press; high-temperature and high-pressure