

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 31.15.es, 62.20.de, 71.15.Mb, 71.20.Ps, 81.05.Je, 81.05.Zx

Першопринципне моделювання електронної структури та механічних властивостей субстехіометричного TiC_x

І. В. Плющай, Т. Л. Цареградська, О. І. Плющай*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Представлено результати першопринципного моделювання електронної структури та механічних властивостей субстехіометричного TiC_x . Розрахунок проведено методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакету програм ABINIT. Обговорюються особливості електронних спектрів карбиду титану. Для аналізу електронних спектрів субстехіометричних TiC_x було побудовано надкомірку з 24 атомів. Розрахунки тиску для визначення механічних модулів проводилися на надкомірках $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$ та $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$ при їх ізотропному стисненні та розтязії. Показано, що збільшення концентрації Карбонових вакансій приводить до зменшення питомого об'єму та модуля всебічного стиснення, що добре узгоджується з попередніми результатами.

Ключові слова: карбід титану, електронна структура, *ab initio* моделювання, механічні модулі.

Corresponding author: Inna Vyachislavivna Plyushchay
E-mail: inna.plyushchay@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Faculty of Physics,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine
*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregradska, and O. I. Plyushchay, *Ab initio* Modelling of Electronic Structure and Mechanical Properties of Substoichiometric TiC_x , *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1113–1121 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.08.1113.

The results of *ab initio* modelling of electronic structure and mechanical properties of substoichiometric TiC_x are presented. The numerical calculation by means of the density functional theory within the generalized gradient approximation is carried out, using the software package ABINIT. The peculiarities of titanium carbide electronic spectra are discussed. The 24 atoms' supercell is constructed to analyse the substoichiometric TiC_x electronic spectra. The calculations of pressure for the determination of mechanical moduli are carried out on the $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$ and $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$ supercells under their isotropic compression and stretching. As shown, an increase in the carbon vacancies' concentration leads to a decrease in both the specific volume and the bulk modulus that is in a good agreement with previous results.

Key words: titanium carbide, electronic structure, *ab initio* simulation, mechanical modules.

Представлены результаты первопринципного моделирования электронной структуры и механических свойств субстехиометрического TiC_x . Вычисления проводились методом функционала плотности в обобщённом градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT. Обсуждаются особенности электронных спектров карбида титана. Для анализа электронных спектров субстехиометрических TiC_x была сконструирована сверхячейка из 24 атомов. Расчёты давления для определения механических модулей проводились на сверхячейках $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$ и $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$ при их изотропном сжатии и растяжении. Показано, что увеличение концентрации углеродных вакансий приводит к уменьшению удельного объёма и модуля всестороннего сжатия, что хорошо согласуется с предыдущими результатами.

Ключевые слова: карбид титана, электронная структура, *ab initio* моделирование, механические модули.

(Отримано 14 лютого 2018 р.)

1. ВСТУП

Карбід титану цікавий як сам по собі, як матеріал з унікальним поєднанням фізичних властивостей (надвисока твердість, хороша корозійна стійкість, висока температура топлення, відносно високі провідність і теплопровідність [1, 2]), так і як складова для створення вельми перспективних керамічних і металокерамічних композитів (наприклад, системи TiC-TiB_2 [3]). Вважається, що такий унікальний спектр властивостей карбиду титану пов'язаний із складним характером утворення зв'язку — поєднанням ковалентного, йонного та металевих внесків. Тому першопринципне дослідження як особливостей електронної структури, так і пружних модулів субстехіометричного карбиду титану як складової частини сучасних композиційних матеріалів є актуальною задачею.

Згідно з фазовою діаграмою [4], карбід титану TiC_x має широку область гомогенності: $0,47 < x < 0,98$. Більшість дослідників відзначають, що практично неможливо одержати TiC стехіометричного складу [5–6]. При виготовленні технологічних матеріалів таким чином використовується субстехіометричний карбід титану TiC_x — з деякою концентрацією Карбонових вакансій. Так, в одній з піонерських робіт по дослідженню механічних властивостей карбіду титану [7] досліджувався субстехіометричний $TiC_{0,91}$. Експериментально показано, що ступінь нестехіометричності TiC_x впливає на механічні властивості, теплопровідність, коефіцієнт теплового розширення тощо [1–3].

Результати першопринципного моделювання електронної структури та механічних властивостей стехіометричного TiC представлено в достатньо значному числі робіт; одна з останніх — [8]. Теоретичне моделювання механічних властивостей і кристалічних параметрів субстехіометричного TiC_x було проведено методом молекулярної динаміки з використанням потенціалу зануреного атома [9]. Нами ж було поставлено мету провести саме першопринципне моделювання електронної структури та механічних властивостей субстехіометричних TiC_x , близьких до стехіометричного складу, оскільки саме такі кераміки використовуються при виготовленні сучасних високотехнологічних матеріалів.

Необхідно також зазначити, що раніше були проведені дослідження електронної структури субстехіометричного TiC_x в діапазоні значних концентрацій вакансій Карбону ($x = 0,5–0,75$) [10], але без врахування можливого формування надструктур. Проте, як показують експериментальні дослідження [1], в даній області концентрацій Карбонових вакансій спостерігається їх упорядкування з формуванням надструктури, і, зрозуміло, при моделюванні особливостей електронної структури цей факт обов'язково має бути врахований; тому ми дану область не розглядали.

2. МЕТОДИКА

Розрахунок проводився методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні [11] за допомогою пакета програм ABINIT [12]. Числовий відпал положень атомів проводився за алгоритмом, який було описано в [13].

Карбід титану має структуру типу NaCl, що являє собою дві ГЦК-ґратниці атомів Ti та C, зсунуті одна відносно одної. Відповідно в площинах типу (111) чергуються площини, заповнені виключно атомами Ti чи C зі структурою щільнопакованих сфер. Для розрахунку електронного спектру субстехіометричного TiC_x нами було обрано надкомірку, що містить 24 атома: по три площини типу (111) атомів Ti (щільне пакування сфер типу A, B та

С) та так само для атомів С; в кожній площині — по 4 атома. Після вилучення атомів С для релаксації внутрішніх напружень у надкомірці проводився числовий відпал положень атомів за алгоритмом [13]. При числовому відпалі відбувалася релаксація положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. Детально процедуру числового відпалу описано в [14].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 представлено енергетичну залежність густини електронних станів карбіду титану: *a* — повний спектр TiC; *b* — локальний спектр $3d\text{Ti}$ та *c* — локальні спектри $2s\text{C}$ та $2p\text{C}$ (локальні спектри було зсунуто по осі ординат для зручності). Вертикальною лінією позначено рівень Фермі. Як показують наші розрахунки електронні стани поблизу рівня Фермі практично повністю складаються з $3d$ -станів Титану та $2p$ -станів Карбону.

Як відомо, карбіду титану притаманний одночасно металічний, йонний і ковалентний характер зв'язку, що, на думку дослідни-

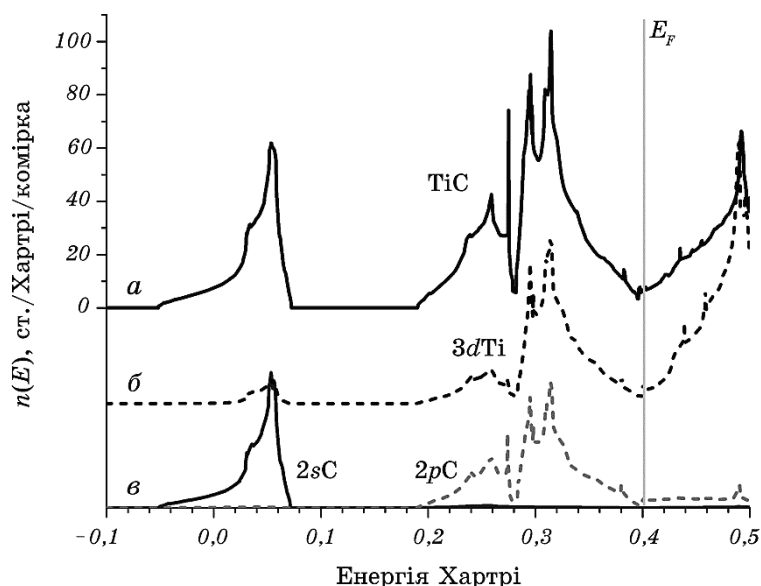


Рис. 1. Густина електронних станів: *a* — карбіду титану TiC, *b* — локальний спектр $3d\text{Ti}$, *c* — локальні спектри $2s\text{C}$ та $2p\text{C}$. Вертикальною лінією позначено рівень Фермі.

Fig. 1. Electron density of states: *a*—titanium carbide TiC, *b*—local spectrum $3d\text{Ti}$, *c*—local spectra $2s\text{C}$ and $2p\text{C}$. Vertical line indicates the Fermi level.

ків, і приводить до такого цікавого поєднання фізичних і хемічних характеристик. В наших розрахунках ми також одержали підтвердження наявності металічного внеску у зв'язок: ненульова густина електронних станів на рівні Фермі, що формується приблизно однаковими внесками $3d$ -станів Ті та $2p$ -станів С. Йонний характер зв'язку визначається значним перенесенням електронної густини (більше ніж 1 електрон на атом) від Ті до С; в межах обраної нами методи розрахунку неможливо оцінити ступінь перенесення заряду більш точно. Але, як видно з представлених на рис. 1 спектрів, домінуючим чинником, що визначає картину електронних піків поблизу рівня Фермі, є формування ковалентного зв'язку між гібридизованими $Ti3d-C2p$ -орбіталами. Саме сильний ковалентний зв'язок визначає високу стійкість, міцність і твердість карбїду титану.

Стехиометричний карбїд титану TiC практично не спостерігається в природі. Ми це пов'язуємо з наявністю локального максимуму густини електронних станів на рівні Фермі (див. рис. 1, 2), що приводить до екстремального значення енергії електронної підсистеми. Як правило, у разі наявності локального піку електронних станів на рівні Фермі система намагається перейти у стан

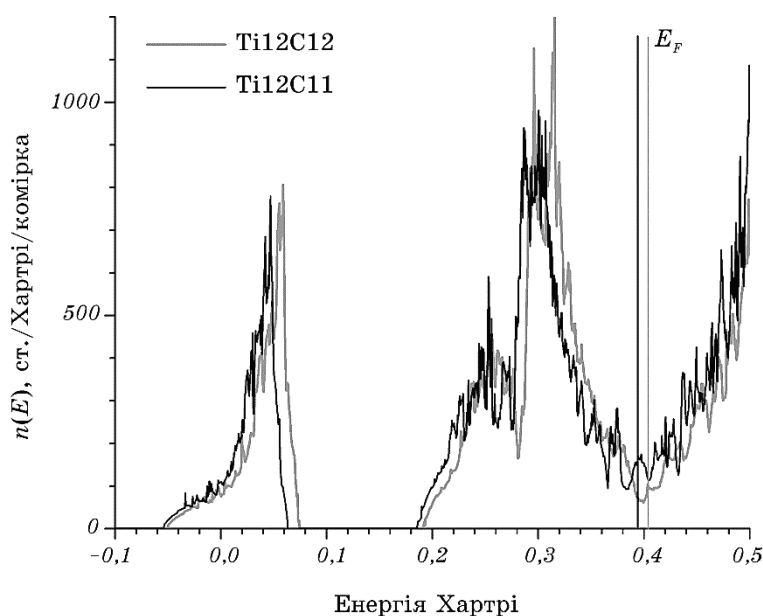


Рис. 2. Густина електронних станів надкоміррки $Ti_{12}C_{12}$ (сірим кольором) та $Ti_{12}C_{11}$ (чорним). Вертикальною лінією позначено рівень Фермі.

Fig. 2. Electron density of states of $Ti_{12}C_{12}$ supercell (grey colour) and $Ti_{12}C_{11}$ (black one). Vertical line indicates the Fermi level.

з меншою енергією електронної підсистеми — або за рахунок магнетного впорядкування (Стонерів критерій), або за рахунок зсувів атомів з формуванням надструктури (ефект Яна–Теллера), або за рахунок формування відповідної дефектної структури, як у даному випадку. На користь висунутого припущення свідчить факт існування стехіометричного нітриду титану TiN , який має подібну картину електронних спектрів, але рівень Фермі якого розташований вище за енергією (тобто рівень Фермі не потрапляє на вище обговорений локальний пік).

Для моделювання електронних спектрів субстехіометричних TiC_x , власне яких і використовують при виготовленні керамічних композитів, нами було використано надкомірку $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, побудова якої обговорювалася вище. Вилучення одного (надкомірка $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$) та двох (надкомірка $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$) атомів Карбону з подальшим числовим відпалом розмірів надкомірки та положень атомів уможливило одержати електронні спектри субстехіометричних $\text{TiC}_{0,92}$ та $\text{TiC}_{0,83}$ відповідно.

В цілому електронні спектри субстехіометричних $\text{TiC}_{0,92}$ та $\text{TiC}_{0,83}$ якісно не відрізняються від таких для стехіометричного карбиду титану TiC (див., наприклад, рис. 2). Відбувається лише перебудова «тонкої структури» (локальних субпіків) в околі рівня Фер-

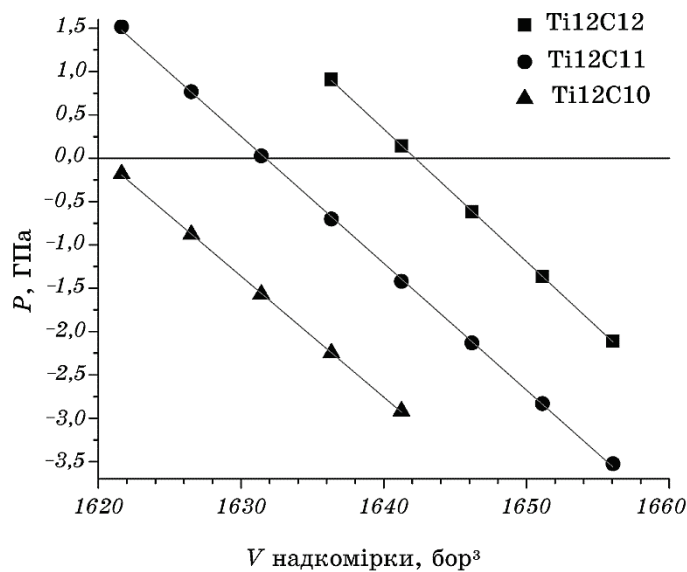


Рис. 3. Зміна тиску при всебічному стисненні/розтягу надкомірок $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$ та $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$.

Fig. 3. Change of pressure of $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Ti}_{12}\text{C}_{11}$ and $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}$ supercells at their isotropic compression and stretching.

мі. Зробити висновки про закономірності такої перебудови на основі лише двох надкомірок неможливо. Збільшення ж концентрації вакансій Карбонових атомів в межах розглянутої надкомірки веде в область концентрацій вакансій $x = 0,5-0,75$, яка, поперше, виходить за межі поставленої задачі, по-друге, була досліджена детально раніше [10].

Для визначення механічних характеристик карбіду титану нами були проведені систематичні розрахунки електронної підсистеми надкомірок $Ti_{12}C_{12}$, $Ti_{12}C_{11}$ та $Ti_{12}C_{10}$ при їх ізотропному стисненні та розтягу. Як видно з рис. 3, розрахований з перших принципів тиск при цьому змінюється лінійно, що дає можливість визначити модуль всебічного стиснення за формулою $B = -V(dP/dV)$. З рисунку 3 також можна побачити цілком очікуваний результат: при видаленні атомів Карбону з подальшим числовим відпадом надкомірок їх рівноважний об'єм зменшується.

За лінійною апроксимацією залежності тиску від об'єму надкомірки (рис. 3) були одержані такі значення модуля всебічного стиснення B : 251 ± 1 , 238 ± 1 та 226 ± 1 ГПа для надкомірок $Ti_{12}C_{12}$, $Ti_{12}C_{11}$ та $Ti_{12}C_{10}$ відповідно (рис. 4). Як видно з рис. 4, збільшення концентрації вакансій Карбону субстехіометричного TiC_x (зменшення x) приводить до зменшення модуля всебічного

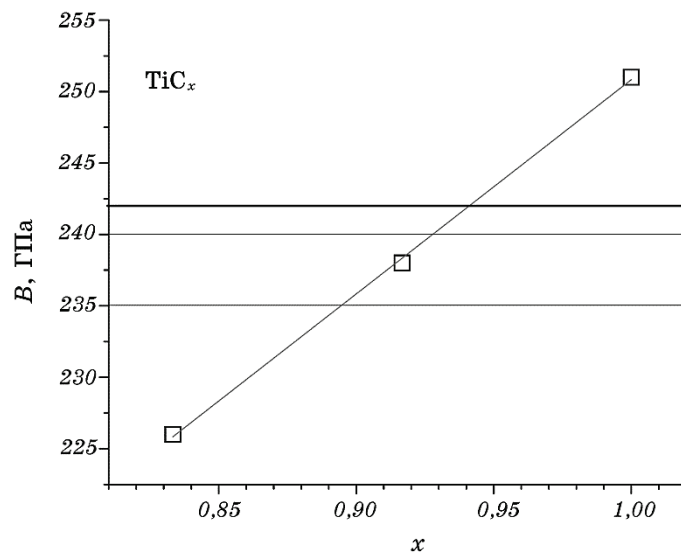


Рис. 4. Модуль всебічного стиснення TiC_x . Горизонтальними лініями позначені експериментальні значення з різних джерел.

Fig. 4. Bulk modulus of TiC_x . Horizontal lines indicate experimental values from different sources.

стиснення. Горизонтальними лініями на рис. 4 позначені експериментальні значення модуля всебічного стиснення карбіду титану з різних джерел, починаючи з піонерського експериментального дослідження пружних властивостей карбіду титану $TiC_{0,91}$ [7] та закінчуючи даними електронних баз властивостей керамічних матеріалів (наприклад, [15]); спостерігається добре узгодження з одержаними нами значеннями. Модуль всебічного стиснення складових компонентів впливає на твердість/мікротвердість композиційних матеріалів. Наприклад, було показано [3], що збільшення вмісту Карбонових атомів у TiC_x приводить до збільшення мікротвердості.

4. ВИСНОВКИ

Отже, як показали проведені першопринципні розрахунки, збільшення концентрації вакансій Карбону приводить як до зменшення питомого об'єму, так і до зменшення пружних модулів карбіду титану. Цей висновок узгоджується з результатами попередніх експериментальних і теоретичних досліджень [1, 2].

Представлена в даній статті метода й одержані результати першопринципного моделювання електронної структури, рівноважного об'єму та механічних модулів субстехіометричного TiC_x можуть бути використані при дизайні сучасних керамічних та металокерамічних композиційних матеріалів. Наприклад, знання питомого об'єму та пружних модулів складових компонентів у широкому діапазоні концентрацій потрібне для створення композитів типу $TiC-Me$, які виготовляються методом електронно-променевого нагрівання карбіду титану на поверхню металів [16]. Останнє може сприяти розвитку технології 3D-друку композиційних матеріалів при пониженій температурі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (Ed. R. Freer) (Manchester, England: 1989).
2. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, and S. Liu, *Mater. Des.*, **32**: 1684 (2011).
3. D. Vallauri, I. C. Adrian, and A. Chrysanthou, *J. European Ceramic Society*, **28**: 1697 (2008).
4. *Phase Diagrams for Binary Alloys. 2nd Ed.* (Ed. H. Okamoto) (Materials Park, OH: ASM International: 2010), p. 176, ISBN: 978-0-87170-403-0.
5. H. W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B*, **63**: 165116 (2001).
6. Y. F. Yang, H. Y. Wang, J. Zhang, R. Y. Zhao, Y. H. Liang, and Q. C. Jiang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**: 2736 (2008).
7. R. Chang and L. J. Graham, *J. Appl. Phys.*, **37**: 3778 (1966).

8. Y. Li, W. Wang, B. Zhu, M. Xu, J. Zhu, Y. J. Hao, W. H. Li, and X. J. Long, *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, **54**: 2196 (2011).
9. Y. M. Kim and B. J. Lee, *Acta Mater.*, **56**: 3481 (2008).
10. M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan, and J. C. Parlebas, *J. Alloys Compd.*, **262–263**: 397 (1997).
11. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
12. X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onidab, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comp. Phys. Comm.*, **180**: 2582 (2009).
13. H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **3**: 214 (1982).
14. I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregrads'ka, O. O. Kalenyk, and O. I. Plyushchay, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1233 (2016) (in Ukrainian).
15. <http://www.matweb.com/index.aspx>
16. E. N. Korosteleva, V. V. Korzhova, and M. G. Krinitcyn, *Metals*, **7**: 290 (2017).