

Першопринципне моделювання впливу домішок бору на електронну структуру карбіду титану

Т.В. Горкавенко¹, І.В. Плющай¹, О.І. Плющай²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського 36, 03142 Київ, Україна

(Одержано 21.09.2018, у відредагованій формі – 28.11.2018, опубліковано online 18.12.2018)

Проведено першопринципний розрахунок впливу домішок бору на електронну структуру карбіду титану. Розрахунок проведено методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакету програм ABINIT. Обраховані повні енергії надкомірок карбіду титану з різною кількістю та розташуванням домішкових атомів. Встановлено, що домішкові атоми бору не впливають схильності до кластеризації. Проаналізовані зміни та встановлені загальні особливості електронної структури TiC з домішковими атомами бору в стані заміщення. Виявлено формування домішкової підзони атомів бору між локальними електронними спектрами $2s$ та $2p$ станами вуглецю, ширина та форма якої залежить від розташування та кількості домішкових атомів.

Ключові слова: Карбід титану, Домішка бору, Електронна структура.

DOI: 10.21272/jnep.10(6).06018

PACS numbers: 71.22. + i, 71.55. – i, 31.15.es, 81.05.Je

1. ВСТУП

На сьогоднішній день існує гостра необхідність в розробці та виробництві надміцних матеріалів. Таким вимогам відповідають технічні та інструментальні кераміки. В сучасному матеріалознавстві серед керамік особливо цікавими є бориди та карбіди титану. Матеріали на їх основі мають високі фізико-механічні характеристики, такі як твердість, температура плавлення, модуль Юнга і корозійна стійкість. Ці властивості дозволяють використовувати матеріали на основі TiC та TiB₂ для виготовлення ріжучих інструментів, зносостійких деталей, пластин бронезилетів, різців для свердел та ін.

Останнім часом завдяки своїм чудовим властивостям увагу дослідників привернула до себе металокераміка на основі композиту TiC-TiB₂. У порівнянні із звичайними металокераміками на основі WC, металокераміки на основі композиту TiC-TiB₂, мають вищу твердість і хімічну стійкість при високих температурах і вважаються гарною альтернативою для зносостійкого застосування.

Допований карбід титану цікавий як сам по собі, як матеріал з унікальним поєднанням фізичних властивостей (надвисока твердість, хороша корозійна стійкість, висока температура плавлення, відносно висока провідність та теплопровідність [1, 2]), так і як складова для створення вельми перспективних керамічних та металокерамічних композитів (наприклад, системи TiC-TiB₂ [3]). Тому першопринципне дослідження особливостей електронної структури карбіду титану та карбіду титану з домішками бору як складової частини сучасних композиційних матеріалів є актуальною задачею.

2. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В даній роботі було досліджено вплив домішок бору в карбіді титану на електронну структуру. Роз-

рахунки проводились методом функціоналу густини [4] в узагальненому градієнтному наближенні [5] за допомогою пакета програм ABINIT [6].

Карбід титану має структуру типу NaCl, яку також можна розглядати як дві ГЦК ґратки атомів Ti та C, зсунуті одна відносно одної на півперіода ґратки вздовж будь-якого з ребер $\langle 100 \rangle$. Відповідно в площинах типу (111) чергуються площини заповнені виключно атомами Ti чи C зі структурою щільно упакованих сфер.

Для розрахунку електронного спектру карбіду титану з домішками бору, нами була побудована надкомірка Ti₁₂C₁₂, що містить 24 атома: по три площини типу (111) атомів Ti (щільна упаковка сфер типу A, B та C) та по три площини типу (111) атомів C; в кожній площині по 4 атома. Після заміни атомів C на атоми B для релаксації внутрішніх напружень в надкомірці проводився числовий відпал положень атомів за алгоритмом [7]. При числовому відпалі відбувалася релаксація положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів, що детально описано в роботах [8, 9].

На рис. 1 представлена енергетична залежність густини електронних станів карбіду титану: повний спектр TiC (а), а також локальні спектри $3d$ Ti (б), $2s$ C та $2p$ C (в), локальні спектри зсунуті 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 вуглецю.

Як відомо, карбіду титану притаманний одночасно металевий, іонний та ковалентний характер зв'язку, що, на думку дослідників, і призводить до такого цікавого поєднання фізичних та хімічних характеристик. В наших розрахунках ми також отримали підтвердження наявності металевого внеску у зв'язок: ненульова густина електронних станів на рівні Фермі, що формується приблизно однаково внесками $3d$ станів Ti та $2p$ станів C. Іонний ха-

раक्टर зв'язку визначається значним перенесенням електронної густини (більше ніж 1 електрон на атом) від Ті до С; в межах обраного нами методу розрахунку неможливо оцінити ступінь перенесення заряду більш точно. Але, як видно з представлених на рис. 1 спектрів, домінуючим фактором, що визначає картину електронних піків поблизу рівня Фермі, є формування ковалентного зв'язку між гібридизованими $Ti3d-C2p$ орбіталями. Саме сильний ковалентний зв'язок визначає високу стійкість, міцність та твердість карбиду титану.

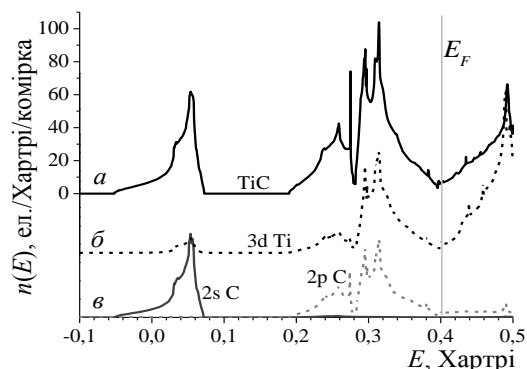


Рис. 1 – Густина електронних станів: а – TiC та локальні спектри 3d Ti (б), 2s C та 2p C (в)

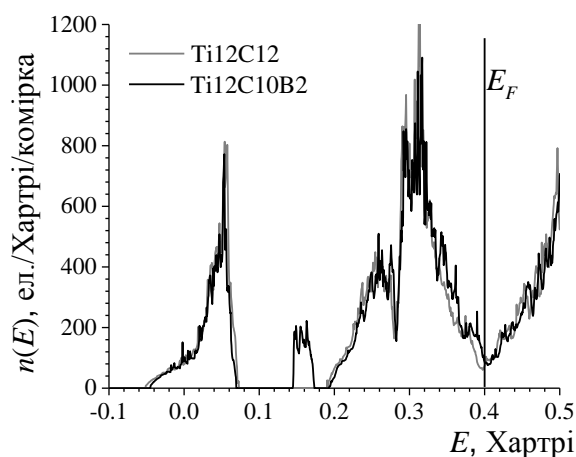


Рис. 2 – Густина електронних станів надкомірки Ti12C12 (сірим кольором) та випадок Ti12C10B2-0/12 (чорним)

Наступним кроком було дослідження впливу домішок бору на електронну структуру карбиду титану. Для цього ми обрахували електронну структуру надкомірки Ti12C10B2, в якій два атоми вуглецю замінені на два атоми домішкового бору (криві чорного кольору на рис. 2-4). Також для наочності на рис. 2-4 сірим контуром представлена енергетична залежність густини електронних станів надкомірки Ti12C12. Ми дослідили три випадки розташування двох домішкових атомів бору в обраній надкомірці: Ti12C10B2-0/12 – навколо домішки В немає жодного домішкового атому бору з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис. 2); Ti12C10B2-1/12 – навколо домішки В є один домішковий атом бору з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис.3); Ti12C10B2-2/12 – навколо домішки В є два домішкових атомів бору з

12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис. 4).

Порівнюючи отримані електронні спектри надкомірок Ti12C10B2 для різних випадків розташування домішкових атомів бору з електронним спектром надкомірки Ti12C12 (сірим кольором), можна відмітити загальні особливості впливу домішок бору на електронну структуру карбиду титану. Перш за все, основною особливістю електронної структури надкомірок Ti12C10B2 є формування домішкової підзони електронних станів бору між локальними електронними спектрами 2s та 2p станів вуглецю, приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі (рис. 2-4). Другою характерною особливістю є незначне зростання густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі.

Слід зазначити, що різне координаційне розташування двох домішкових атомів бору (0/12, 1/12 та 2/12) в надкомірці Ti12C10B2 впливає тільки на форму та на півширину домішкової підзони електронних станів атомів бору. Цілоком очікуваною виявилась залежність півширини домішкової підзони від числа сусідніх домішкових атомів. Відмічено, що чим більша кількість домішкових атомів в першій координаційній сфері неметалевих атомів навколо домішки, тим більша півширина вище згаданої домішкової підзони, а саме: (Ti12C10B2-0/12) – 0.028 Хартрі; (Ti12C10B2-1/12) – 0.038 Хартрі та (Ti12C10B2-2/12) – 0.041 Хартрі.

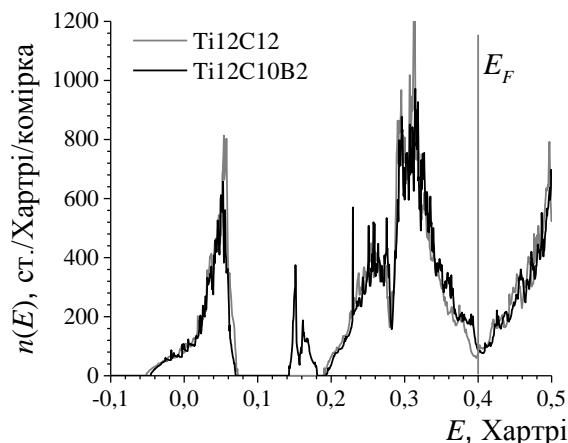


Рис. 3 – Густина електронних станів надкомірки Ti12C12 (сірим кольором) та випадок Ti12C10B2-1/12 (чорним)

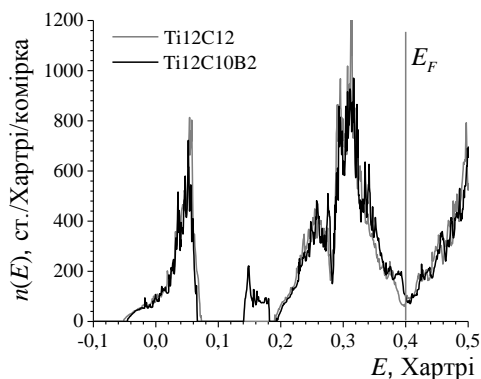


Рис. 4 – Густина електронних станів надкомірки Ti12C12 (сірим кольором) та випадок Ti12C10B2-2/12 (чорним)

Виконано аналіз результатів наших розрахунків для різних випадків розташування домішкових атомів (0/12, 1/12 та 2/12) в надкомірці Ti12C10B2 з точки зору виявлення схильності до кластеризації домішок бору в карбіді титану. Відповідні енергії основного стану електронної підсистеми надкомірок Ti12C10B2 були: $E_{total}(0/12) = -784.563894$ Хартрі; $E_{total}(1/12) = -784.562271$ Хартрі; $E_{total}(2/12) = -784.563274$ Хартрі. Зміна енергії для випадку (1/12) в порівнянні з випадком (0/12) становить $+0.0016$ Хартрі або $+0.044$ еВ. Тобто спостерігається програш по енергії. Зміна енергії для випадку (2/12) в порівнянні з випадком (0/12) становить 0.0006 Хартрі або 0.017 еВ, тобто також бачимо програш по енергії, але менший ніж в першому випадку. Таким чином, проведене нами першопринципне моделювання не виявило схильності домішкових атомів бору в карбіді титану до кластеризації.

Також ми дослідили електронну структуру надкомірки Ti12C9B3, тобто в якій три атоми вуглецю замінені на три атоми домішкового бору, при цьому також змінювалось розташування та кількість сусідніх домішок. Для наочності наводимо два випадки розташування атомів бору: випадок Ti12C9B3–2/12, коли три атоми В заміщують атоми вуглецю в різних площинах надкомірки так, що навколо атома В знаходяться 2 атоми В з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис. 5); та випадок Ti12C9B3–4/12, коли три атоми В заміщують атоми вуглецю в одній площині так, що навколо атома В знаходяться 4 атоми В з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис. 6).

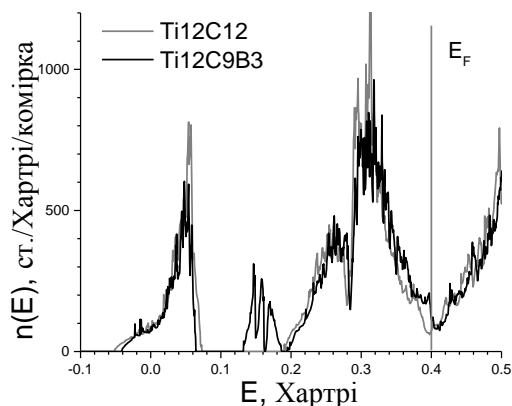


Рис. 5 – Густина електронних станів надкомірки Ti12C12 (сірим кольором) та випадок Ti12C9B3–2/12 (чорним)

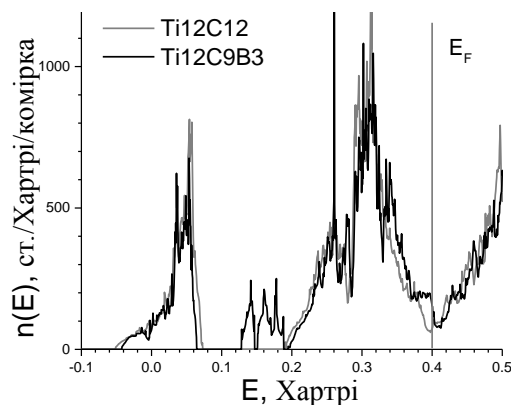


Рис. 6 – Густина електронних станів надкомірки Ti12C12 (сірим кольором) та випадок Ti12C9B3–4/12 (чорним)

Можна побачити, що в цілому спостерігаються ті самі особливості, в порівнянні зі спектром карбиду титану: формується домішкова підзона електронних станів атомів бору приблизно на 0.24 Хартрі нижче за рівень Фермі та спостерігається незначне збільшення густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі. Слід зазначити, що для надкомірки Ti12C9B3, у порівнянні з надкоміркою Ti12C10B2, домішкова підзона є більш широкою, має складнішу структуру та фактично зливається з $Ti3d-C2p$ -зоною. В даному випадку також не виявлено схильності до кластеризації домішкових атомів В, оскільки зміна енергії для випадку (4/12) в порівнянні з випадком (2/12) становить $+0.00025$ Хартрі, тобто спостерігається програш по енергії.

3. ВИСНОВКИ

В даній роботі було обраховано повні енергії надкомірок з 24 атомів карбиду титану Ti12C12 та домішковими атомами бору з різним розташуванням домішкових атомів. В результаті цього дослідження було встановлено, що домішкові атоми бору в карбіді титану не виявляють схильності до кластеризації. Виконано аналіз електронних спектрів обраної надкомірки при різних положеннях домішок. Встановлено, що завдяки наявності домішкових атомів бору формується домішкова підзона електронних станів бору приблизно на $0,24$ Хартрі нижче за рівень Фермі між локальними електронними спектрами $2s$ та $2p$ станів вуглецю, а також спостерігається незначне зростання густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі. Різне координаційне розташування домішкових атомів бору впливає тільки на форму та на півширину домішкової підзони електронних станів атомів бору.

Ab initio Modeling of Boron Impurities Influence on Electronic Structure of Titanium CarbideT.V. Gorkavenko¹, I.V. Plyushchay¹, O.I. Plyushchay²¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine² G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine

The first principle calculation of the influence of boron impurities on the electronic structure of titanium carbide are presented. The calculation was performed using the density functional method in a generalized gradient approximation using the ABINIT program package. The total energy of the titanium carbide supercell with different amounts and location of impurity atoms is calculated. It is found that impurity boron atoms do not exhibit tendency to clusterization. The electronic structure changes and the general features of TiC supercell with boron impurities versus different impurities positions are analyzed. The impurity subzone of boron atoms between the local electron spectra 2s and 2p carbon states is formatted. The width and shape of the impurity subzone depends on the location and number of impurity atoms.

Keywords: Titanium carbide, Boron impurity, Electronic structure.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (Ed. R. Freer) (Manchester – England: 1989).
2. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, S. Liu, *Mater. Des.* **32**, 1684 (2011).
3. D. Vallauri, I.C. Adrian, A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1697 (2008).
4. X. Gonze, B. Amadond, 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. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Comput. Phys. Com.* **180**, 2582 (2009).
5. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
6. Abinit [Online] Application, <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015] (2014).
7. H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
8. I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **36** No 5, 589 (2014).
9. T.V. Gorkavenko, I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara, *J. Nano-Electron. Phys.* **9** No 4, 04025 (2017).