

# Влияние примесей 4*d*-металлов на структурные, электронные свойства и стабильность гексагонального WC по данным FLAPW–GGA-расчетов

© Д.В. Суетин, И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2010 г.)

Представлены результаты систематических *ab initio* расчетов полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW) зонной структуры и ряда свойств гексагонального карбида вольфрама *h*-WC с примесями всех 4*d*-металлов,  $M = Y, Zr, \dots, Ag$ . Для систем WC :  $M$  впервые рассчитаны параметры решетки, распределение плотности электронных состояний, энергии формирования и когезии, коэффициенты низкотемпературной теплоемкости и парамагнитные восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сопоставлении с таковыми для систем *h*-WC с 3*d*-примесными атомами. Установлено, что изменение указанных свойств систем WC :  $M$  в зависимости от типа атома  $M$  носит немонотонный характер.

Работа поддержана РФФИ (проект № 08-08-00034).

## 1. Введение

Гексагональный монокарбид вольфрама *h*-WC благодаря сочетанию таких свойств, как высокие температура плавления ( $T_m \sim 306$  K), модуль всестороннего сжатия ( $B \sim 380\text{--}425$  GPa) и сдвига ( $G \sim 290\text{--}310$  GPa), твердость ( $H \sim 18\text{--}22$  GPa), электропроводность и хорошая коррозионная стойкость [1,2], является основой для поиска многофункциональных сплавов и керамических материалов, в том числе в наноструктурированном состоянии. В настоящее время большое внимание привлекают псевдобинарные системы WC– $M$ , где  $M$  — переходные 3*d*–5*d*-металлы, на основе которых получен широкий спектр разнообразных материалов: покрытий, керметов, композиционных керамик и т.д. [3–6].

Как известно, при взаимодействии *d*-металлов с WC могут образовываться как индивидуальные фазы (так называемые  $\eta$ -карбиды типа  $W_6M_6C$  или  $W_3M_3C$ ), так и ограниченные твердые растворы (тройные сплавы)  $W_{1-x}M_xC$  ( $x \ll 1$ ), сохраняющие гексагональную структуру бинарного карбида *h*-WC. Последние могут образовываться, в частности, в композитах WC/ $M$  — на границах зерен WC при их контакте с металлической связкой (переходными металлами или их сплавами) — или в композитах WC/ $M$  — при спекании или механическом размоле соответствующих бинарных карбидов [1–8].

Недавно начаты теоретические исследования влияния примесей *d*-металлов на особенности зонной структуры и свойства *h*-WC. В частности, проведены систематические расчеты по моделированию карбида вольфрама с примесями 3*d*-атомов [9]. В то же время сведения о влиянии 4*d*-металлов на электронные свойства WC носят эпизодический характер и ограничены рассмотрением систем WC : Zr и WC : Mo [7,8].

В настоящей работе представлены результаты систематических *ab initio* исследований (в рамках метода

FLAPW–GGA) особенностей зонной структуры и ряда свойств гексагонального карбида вольфрама *h*-WC с примесями всех 4*d*-металлов ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ), которые обсуждаются в сопоставлении с таковыми для систем *h*-WC с 3*d*-примесными атомами.

## 2. Модели и метод расчета

Монокарбид вольфрама *h*-WC имеет гексагональную структуру (пространственная группа P-6m2), в которой атомы вольфрама и углерода формируют простые гексагональные подрешетки, чередующиеся в последовательности ...ABAB... Атомы углерода располагаются в центрах тригонально-призматических междоузлий металлической подрешетки. Атомы W занимают позиции 1*a* с координатами (0; 0; 0), атомы C — позиции 1*d* с координатами (1/3; 2/3; 1/2) [1,2]. Для расчетов исследуемых систем WC :  $M$  использованы шестнадцатиатомные сверхъядейки в структуре *h*-WC, где один атом вольфрама замещали атомом  $M$ . Эти сверхъядейки  $W_7MC_8$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ) соответствуют номинальной стехиометрии тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$ .

Расчеты проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [10] с обобщенной градиентной поправкой обменно-корреляционного потенциала (GGA) [11]. В качестве стартовых использовали электронные конфигурации [Xe]  $6s^25d^4$  для W, [He]  $2s^2p^2$  для углерода и [Kr]  $5s^24d^n$  ( $n = 1, \dots, 9$ ) для 4*d*-атомов соответственно. Для валентных состояний проводили разложение потенциала по сферическим гармоникам вплоть до  $l_{\max} = 4$ , а волновых функций — до  $l_{\max} = 12$ . Для учета релятивистских эффектов применено скалярно-релятивистское приближение. Набор плоских волн определялся как  $R_{MT}K_{\max} = 7.0$ . Атомные радиусы составляли:  $R(W) = R(M) = 2.00$  а.е.,  $R(C) = 1.78$  а.е.

Число  $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна равнялось 15. Плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [12].

Для всех сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  вычисления проведены в двух вариантах: немагнитном и магнитном — в приближении ферромагнитного спинового порядка. Сразу укажем, что, согласно проведенным расчетам, все изученные сплавы  $W_{0.875}M_{0.125}C$  являются немагнитными.

### 3. Результаты и обсуждение

На первом этапе проведена структурная оптимизация WC и  $W_{0.875}M_{0.125}C$  по условию минимума полной зонной энергии ( $E_{\text{tot}} < 0.01$  mRy) и сил, действующих на атомы ( $f_i < 1$  mRy/a.u.). В результате получены значения равновесных параметров элементарной ячейки ( $a, c$ ) и объемов ячейки  $V$  для  $h$ -WC этих систем, рассчитаны значения их теоретических плотностей  $\rho^{\text{theor}}$  (табл. 1).

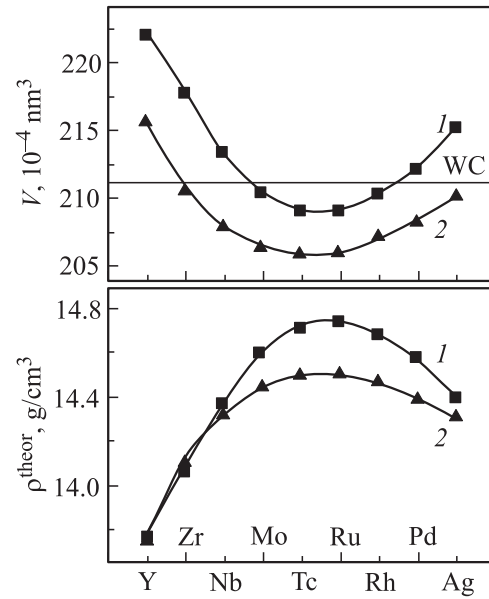
Полученные структурные параметры для  $h$ -WC ( $a = 0.2926$  nm,  $c = 0.2849$  nm) разумно согласуются с экспериментальными данными [1,4], их расхождение не превосходит 1–2%. Теоретическая плотность ( $\rho^{\text{theor}} = 15.395$  g/cm<sup>3</sup>) также неплохо соответствует эксперименту:  $\rho = 15.5$ – $15.7$  g/cm<sup>3</sup> [1,2].

Полученные нами структурные параметры  $W_{0.875}M_{0.125}C$  также коррелируют с имеющимися данными предшествующих расчетов [7,8]. Так, наши значения  $a = 0.2923$  nm и  $c = 0.2844$  nm для  $W_{0.875}M_{0.125}C$  сравнимы с  $a = 0.2890$  nm,  $c = 0.2874$  nm, полученными для  $W_{0.75}Mo_{0.25}C$  [8]. Параметры для  $W_{0.875}Zr_{0.125}C$   $a = 0.2962$  nm и  $c = 0.2866$  nm близки к величинам  $a = 0.2952$  nm,  $c = 0.2874$  nm, определенным по данным VASP-расчетов [7].

Из данных табл. 1 видно, что значения  $a$  и  $c$  при последовательном переходе от  $W_{0.875}Y_{0.125}C$  к  $W_{0.875}Ag_{0.125}C$  меняются немонотонно, причем параметр  $a$  достигает минимума для  $W_{0.875}Tc_{0.125}C$ , параметр  $c$  — для  $W_{0.875}Ru_{0.125}C$ . Иными словами при замещении

**Таблица 1.** Оптимизированные параметры решетки  $a$  и  $c$  для тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Y, \dots, Ag$ ) в сравнении с исходным гексагональным монокарбидом вольфрама WC

Система	$a$ , nm	$c$ , nm
$h$ -WC	0.2926	0.2849
$W_{0.875}Y_{0.125}C$	0.2984	0.2881
$W_{0.875}Zr_{0.125}C$	0.2962	0.2866
$W_{0.875}Nb_{0.125}C$	0.2936	0.2858
$W_{0.875}Mo_{0.125}C$	0.2923	0.2844
$W_{0.875}Tc_{0.125}C$	0.2918	0.2835
$W_{0.875}Ru_{0.125}C$	0.2921	0.2829
$W_{0.875}Rh_{0.125}C$	0.2926	0.2835
$W_{0.875}Pd_{0.125}C$	0.2935	0.2843
$W_{0.875}Ag_{0.125}C$	0.2954	0.2847

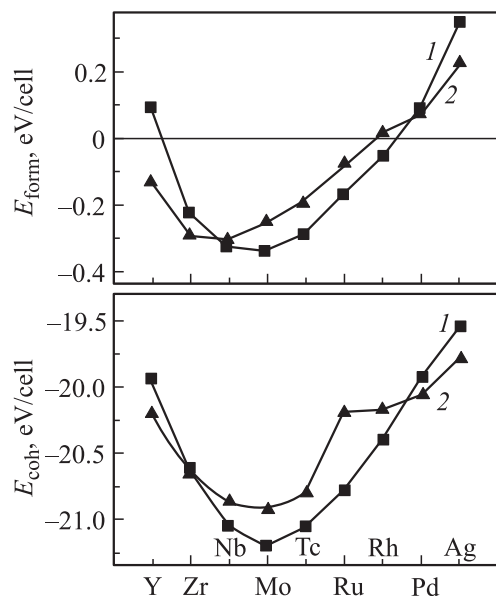


**Рис. 1.** Объемы элементарной ячейки  $V$  и теоретические плотности  $\rho^{\text{theor}}$  тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ) по данным FLAPW–GGA-расчетов (1). Показан объем ячейки гексагонального  $h$ -WC (горизонтальная линия). 2 — данные [9] для аналогичных сплавов с участием 3d-металлов (приведены для сравнения).

атомов W в  $h$ -WC 4d-атомами имеет место анизотропная деформация кристаллической структуры. Отметим, что аналогичная особенность найдена для серии систем  $h$ -WC с 3d-примесными атомами [9]. Объем ячейки сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  также меняется немонотонно, с минимумом для сплава  $W_{0.875}Tc_{0.125}C$  (рис. 1). Сразу отметим, что величины  $V$  для сплавов с участием 3d-примесных атомов больше, чем для их 4d-аналогов (рис. 1), что непосредственно связано с различиями атомных радиусов 3d-атомов и их 4d-аналогов.

Поскольку для  $W_{0.875}M_{0.125}C$  происходит замещение более тяжелого атома (W) более легким (Y, Zr, ..., Ag), можно ожидать, что плотность тройных сплавов будет меньше, чем исходного  $h$ -WC. Действительно, рассчитанные значения  $\rho^{\text{theor}}$  оказались меньше, чем  $\rho^{\text{theor}}(h\text{-WC})$ : на 4% для  $W_{0.875}Ru_{0.125}C$  и на 11% для  $W_{0.875}Y_{0.125}C$ . Однако, согласно расчетам, в ряду  $W_{0.875}Y_{0.125}C \rightarrow W_{0.875}Ag_{0.125}C$  значения  $\rho^{\text{theor}}$  изменяются немонотонно, достигая максимума для  $W_{0.875}Ru_{0.125}C$  (рис. 1).

Для оценки влияния примесей 4d-металлов на стабильность тройных сплавов проведены вычисления их энергий формирования ( $E_{\text{form}}$ ) исходя из величин полных энергий ( $E_{\text{tot}}$ ), полученных в FLAPW–GGA-расчетах. Энергии формирования всех сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  рассчитывались относительно составляющих их простых элементов (металлических W, M и графита ( $C^g$ )) для формальных реакций  $0.875W + 0.125M + C^g \rightarrow W_{0.875}M_{0.125}C$ . Тогда, например, для  $W_{0.875}Y_{0.125}C$



**Рис. 2.** Энергии формирования  $E_{\text{form}}$  и энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ) по данным FLAPW–GGA-расчетов (1). 2 — данные [9] для аналогичных сплавов с участием 3d-металлов (приведены для сравнения).

$E_{\text{form}}(W_{0.875}Y_{0.125}C) = E_{\text{tot}}(W_{0.875}Y_{0.125}C) - [0.875E_{\text{tot}}(W) + 0.125E_{\text{tot}}(Y) + E_{\text{tot}}(C^s)]$ , где  $E_{\text{tot}}(W_{0.875}Y_{0.125}C)$  — полная энергия твердого раствора, полученная в ходе FLAPW–GGA-расчетов, а  $E_{\text{tot}}(W, Y, C^s)$  — полные энергии оптимизированных структур вольфрама, иттрия и графита. Аналогичный расчет проведен для  $E_{\text{form}}$   $h$ -WC.

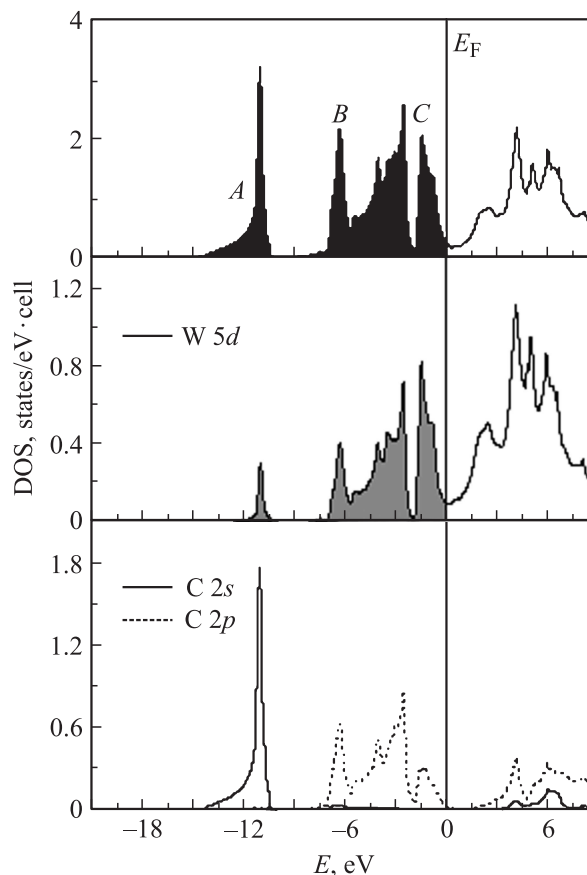
В таком подходе отрицательные значения  $E_{\text{form}}$  указывают на то, что образование сплава  $W_{0.875}M_{0.125}C$  (относительно механической смеси исходных реагентов) энергетически выгодно, и наоборот. Полученные данные (рис. 2) позволяют утверждать, что бинарный  $h$ -WC ( $E_{\text{form}} = -0.339$  eV/cell) является наиболее стабильным по сравнению со всеми тройными сплавами. В свою очередь для  $W_{0.875}M_{0.125}C$ , где  $M$  — 4d-металлы начала и конца ряда (Y, Pd, Ag),  $E_{\text{form}} > 0$ , т.е. эти сплавы следует отнести к энергетически нестабильным системам. В то же время для сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Zr, Nb, \dots, Rb$ )  $E_{\text{form}} < 0$ , причем наиболее стабильным является сплав  $W_{0.875}Mo_{0.125}C$  с изоэлектронным замещением  $W \rightarrow Mo$ . Отметим, что для аналогичных сплавов с участием 3d-металлов наиболее стабильным оказывается сплав  $W_{0.875}V_{0.125}C$ , но не  $W_{0.875}Cr_{0.125}C$  (рис. 2). Кроме того, сплавы  $W_{0.875}M_{0.125}C$  с участием 4d-металлов более стабильны, чем их изоэлектронные аналоги с участием 3d-металлов (рис. 2).

Помимо  $E_{\text{form}}$  были рассчитаны энергии когезии тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  как  $E_{\text{coh}}(W_{0.875}M_{0.125}C) = E_{\text{tot}}(W_{0.875}M_{0.125}C) - [0.875E_{\text{at}}(W) + 0.125E_{\text{at}}(M) + E_{\text{at}}(C)]$ , где  $E_{\text{at}}(W)$ ,  $E_{\text{at}}(M)$ ,  $E_{\text{at}}(C)$  — энергии свободных атомов вольфрама, соответствующего 4d-элемента и углерода, рассчитанные в методе FLAPW–GGA. Как известно,

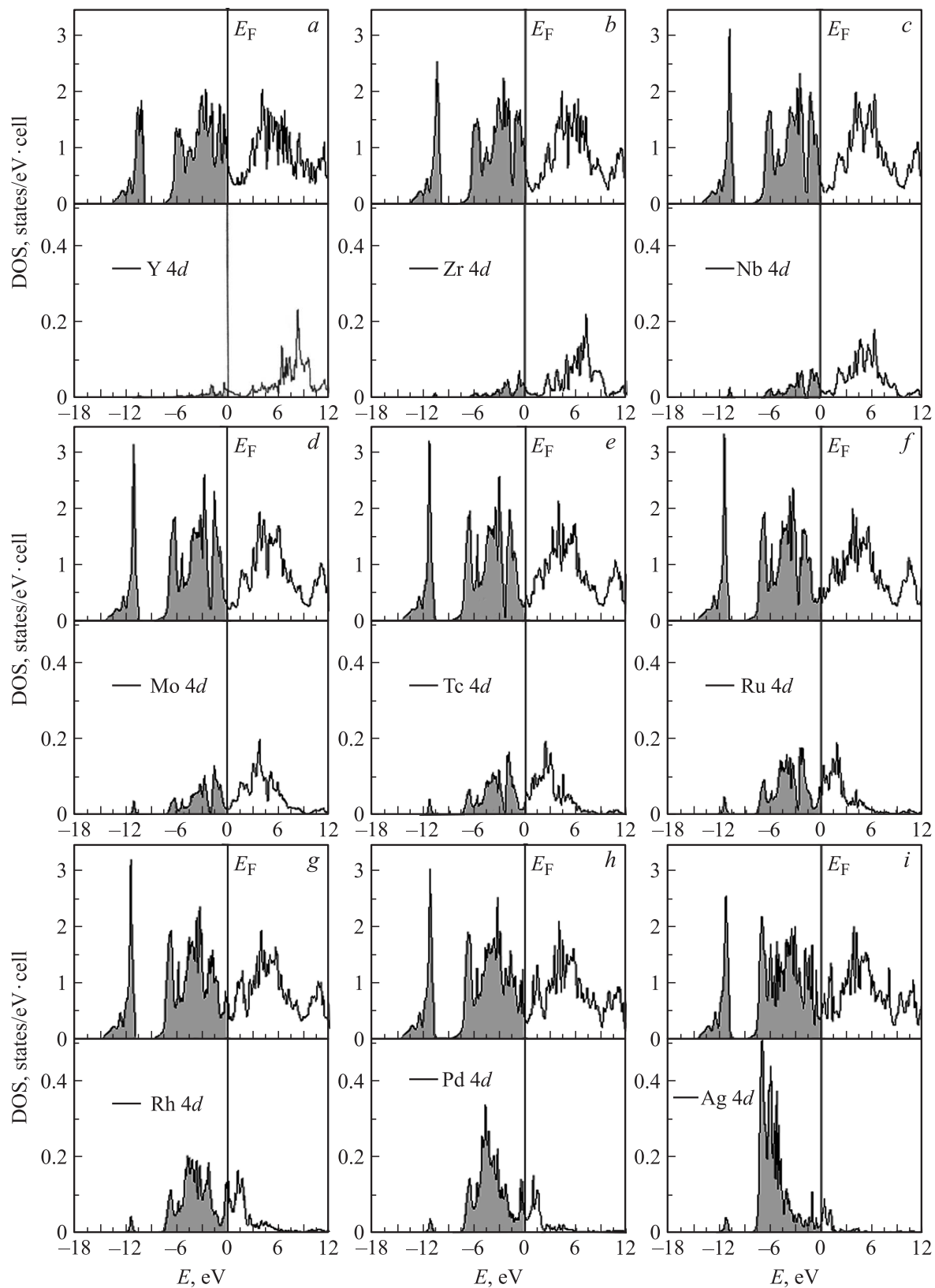
$E_{\text{coh}}$  является параметром, описывающим энергию химической связи в системе. Вычисленные значения  $E_{\text{coh}}$  (рис. 2) показывают, что эта величина имеет минимум для  $W_{0.875}Mo_{0.125}C$ . Это означает, что для данного сплава образуются наиболее сильные межатомные взаимодействия. Необходимо заметить, что энергии когезии всех тройных сплавов по абсолютной величине меньше, чем  $E_{\text{coh}}$  бинарного WC ( $E_{\text{coh}}(\text{WC}) = -10.7$  eV/atom [9]), что также свидетельствует о нестабильности тройных сплавов в сравнении с базисным  $h$ -WC.

Для понимания особенностей электронных свойств  $W_{0.875}Mo_{0.125}C$  рассмотрим электронный спектр базисной фазы  $h$ -WC (см. также [13–18]). Плотности электронных состояний (ПЭС, рис. 3) позволяют заключить, что валентная полоса  $h$ -WC содержит три основные зоны (пики A–C), где нижняя (в области от  $-14.5$  до  $-10$  eV) составлена в основном C 2s-состояниями. Зона B (в области от  $-7.8$  до  $-2.5$  eV) содержит смешанные C 2p и W 5d-состояния, тогда как прифермиевская зона C (в интервале от  $-2.5$  до  $E_F = 0$  eV) сформирована в основном W 5d-состояниями. Уровень Ферми находится в локальном минимуме ПЭС.

Химическая связь в  $h$ -WC имеет смешанный металлчески-ионно-ковалентный тип (см. также [13–18]). Ковалентные связи W–C образованы за счет гибридиза-



**Рис. 3.** Полные и парциальные плотности электронных состояний гексагонального монокарбида вольфрама  $h$ -WC.



**Рис. 4.** Полные и парциальные плотности электронных состояний тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$ ,  $M = Y$  (a), Zr (b), Nb (c), Mo (d), Tc (e), Ru (f), Rh (g), Pd (h), Ag (i). Вертикальные линии — уровень Ферми.

**Таблица 2.** Параметры зонного спектра (ширины зон, в eV) сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  и гексагонального  $h$ -WC по данным FLAPW–GGA-расчетов

Система	Полная ширина ( $C2s - E_F$ )	$C2s$ -зона	Запрещенная щель ( $C2s - C2p + W, Md$ )	Валентная зона ( $C2p + W, Md - E_F$ )
$W_{0.875}Y_{0.125}C$	13.76	4.09	1.84	7.83
$W_{0.875}Zr_{0.125}C$	13.83	4.09	1.79	7.95
$W_{0.875}Nb_{0.125}C$	14.00	4.12	1.70	8.18
$W_{0.875}Mo_{0.125}C$	14.34	4.15	1.68	8.51
$W_{0.875}Tc_{0.125}C$	14.80	4.15	1.70	8.95
$W_{0.875}Ru_{0.125}C$	14.91	4.14	1.73	9.04
$W_{0.875}Rh_{0.125}C$	14.77	4.14	1.72	8.91
$W_{0.875}Pd_{0.125}C$	14.62	4.14	1.70	8.78
$W_{0.875}Ag_{0.125}C$	14.67	4.13	1.64	8.90
$h$ -WC	14.51	4.22	1.95	8.34

**Таблица 3.** Полная  $N^{tot}(E_F)$  и парциальные  $N(E_F)$  плотности состояний на уровне Ферми (states/eV · cell), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости  $\gamma$  ( $mJ \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$ ) и молярные парамагнитные восприимчивости Паули  $\chi$  ( $10^{-4}$  emu/mol) для тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Y, \dots, Ag$ ) относительно монокарбида  $h$ -WC

Система	$N^{tot}(E_F)$	$N^{W5d}(E_F)$	$N^{C2p}(E_F)$	$N^{M4d}(E_F)$	$\gamma$	$\chi$
$W_{0.875}Y_{0.125}C$	0.728	0.241	0.101	0.020	1.72	0.22
$W_{0.875}Zr_{0.125}C$	0.679	0.221	0.091	0.033	1.61	0.21
$W_{0.875}Nb_{0.125}C$	0.429	0.125	0.064	0.022	1.02	0.13
$W_{0.875}Mo_{0.125}C$	0.268	0.093	0.035	0.016	0.63	0.08
$W_{0.875}Tc_{0.125}C$	0.339	0.165	0.010	0.041	0.80	0.10
$W_{0.875}Ru_{0.125}C$	0.347	0.147	0.022	0.056	0.82	0.11
$W_{0.875}Rh_{0.125}C$	0.741	0.267	0.089	0.149	1.76	0.23
$W_{0.875}Pd_{0.125}C$	0.343	0.113	0.066	0.045	0.81	0.11
$W_{0.875}Ag_{0.125}C$	0.394	0.129	0.082	0.025	0.93	0.12
$h$ -WC	0.228	0.099	0.029	–	0.54	0.07

ции  $W$   $5d$ – $C$   $2p$ -состояний. Металлическая составляющая обусловлена взаимодействиями  $W$   $5d$ – $W$   $5d$ -типа, а ионный вклад связан с частичным переносом электронной плотности  $W \rightarrow C$  из-за различия электроотрицательностей этих элементов.

Полные и парциальные плотности электронных состояний всех сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  приведены на рис. 4. Видно, что их валентные полосы также состоят из трех основных зон, присущих исходному  $h$ -WC: нижней зоны  $C$   $2s$ -состояний, средней по энергии гибридной  $p$ – $d$ -зоны и примыкающей к ней частично заполненной прифермиевской зоны, составленной в основном  $d$ -состояниями металла. Выше  $E_F$  расположены  $5d$ -состояния  $W$  и  $4d$ -состояния  $M$ .

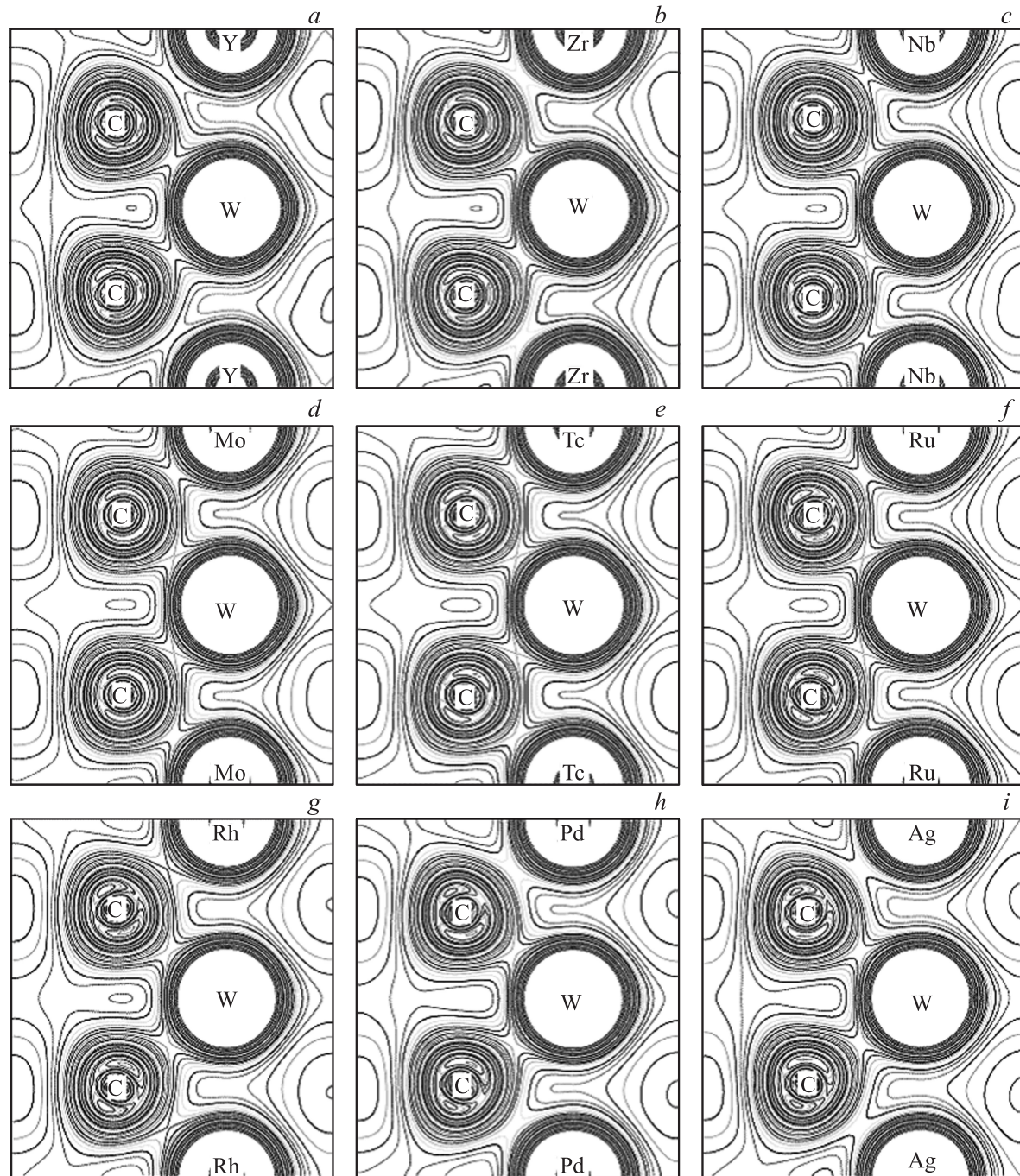
Изменение электронных свойств сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  в ряду  $M = Y \rightarrow Ag$  можно описать с учетом двух факторов: 1) роста концентрации валентных электронов (КВЭ) с увеличением порядкового номера  $Z$  атома  $4d$ -металла; 2) сдвига с ростом  $Z$  в область более высоких энергий связи собственных уровней примесных  $4d$ -металлов. Видно (рис. 4), что при переходе  $W_{0.875}Y_{0.125}C \rightarrow W_{0.875}Ag_{0.125}C$  основные изменения электронного спектра сплавов связаны с указанными эффектами, т.е. со сдвигом  $M$   $4d$ -состояний

вниз по энергетической шкале и их последовательным заполнением.

Ширины зон сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  приводятся в табл. 2. Видно, что при переходе  $W_{0.875}Y_{0.125}C \rightarrow W_{0.875}Ag_{0.125}C$  ширина основной валентной зоны  $C$   $2p + W, Md - E_F$  растет (с 7 до 8.9 eV), в то время как величина запрещенной щели (между  $C$   $2s$ - и  $p$ – $d$ -зонами) несколько уменьшается (на  $\sim 11\%$ ). Изменения ширины квазиостовной  $C$   $2s$ -зоны очень незначительны (табл. 2).

Важнейшее влияние введение  $4d$ -металлов в состав карбида вольфрама оказывает на распределение прифермиевских состояний. Как отмечалось, для  $h$ -WC  $E_F$  расположен в минимуме ПЭС, поэтому изменения КВЭ в тройных сплавах должны существенно влиять на плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Действительно, согласно расчетам, изменение  $N(E_F)$  в рассмотренном ряду сплавов происходит немонотонно (табл. 3).

Рассмотрим прифермиевскую область  $W_{0.875}M_{0.125}C$  ( $M = Y, Zr, \dots, Ag$ ) более подробно. Полная плотность состояний на уровне Ферми, как видно из табл. 3, составлена в основном  $W$   $5d$ -состояниями ( $\sim 30$ – $35\%$ ) с добавками  $C$   $2p$ - и  $M$   $4d$ -состояний, причем вклад последних варьируется в зависимости от конкретно-



**Рис. 5.** Распределение зарядовой плотности валентных состояний в плоскости (110) для тройных сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$ . Обозначения те же, что на рис. 4. Интервал между изоэлектронными контурами составляет  $0.05 e/\text{\AA}^3$ .

го типа 4d-металла. При этом сами значения  $N(E_F)$  сплавов существенно различаются от минимального  $\sim 0.268 \text{ states/eV} \cdot \text{cell}$  для  $W_{0.875}Mo_{0.125}C$  до максимального  $\sim 0.741 \text{ states/eV} \cdot \text{cell}$  для  $W_{0.875}Rh_{0.125}C$ . Кроме того, все значения  $N(E_F)$  сплавов оказываются выше, чем  $N(E_F)$  h-WC (табл. 3).

Вычисленные значения  $N(E_F)$  позволили оценить (в модели свободных электронов) коэффициенты низкотемпературной теплоемкости  $\gamma = (\pi^2/3)(k_B)^2 N(E_F)$  и

парамагнитные восприимчивости Паули  $\chi = (\mu_B)^2 N(E_F)$ , которые приведены в табл. 3 для твердых растворов  $W_{0.875}M_{0.125}C$ .

Межатомные взаимодействия для сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$  имеют сложный металлически-ионно-ковалентный тип. Металлическая связь обусловлена прифермиевскими (делокализованными) W 5d- и M 4d-состояниями (рис. 4). Наличие ионной связи объясняется частичным переносом зарядовой плотности

с атомов  $d$ -металлов на атомы углерода. Наконец, ковалентная связь определяется гибридизацией  $W 5d-C 2p$  и  $M 4d-C 2p$ , что можно наглядно проследить на рис. 5, где представлены карты зарядовой плотности валентных состояний в плоскости (110) сплавов. Кроме того, из рис. 5 видно, что в целом наиболее сильные ковалентные связи проявляются для сплавов  $W_{0.875}M_{0.125}C$ , содержащих металлы середины  $4d$ -ряда, что коррелирует с обнаруженным изменением энергетической стабильности тройных сплавов (см. выше).

#### 4. Заключение

В рамках *ab initio* метода FLAPW–GGA проведено систематическое исследование влияния  $4d$ -примесей замещения (Y, Zr, . . . , Ag) на структурные, электронные свойства и стабильность гексагонального  $h$ -WC.

Установлено, что в ряду систем  $W_{0.875}M_{0.125}C$  с ростом порядкового номера  $Z$   $4d$ -примесей происходит немонотонная анизотропная деформация решетки  $h$ -WC, в результате объем ячейки достигает минимума для сплавов  $W_{0.875}Tc_{0.125}C$  и  $W_{0.875}Ru_{0.125}C$ , для которых в свою очередь теоретическая плотность  $\rho^{\text{theor}}$  принимает максимальные значения.

Оценки энергий формирования и энергий когезии показывают, что все тройные сплавы  $W_{0.875}M_{0.125}C$  менее стабильны в сравнении с  $h$ -WC. В свою очередь среди  $W_{0.875}M_{0.125}C$  наиболее стабилен тройной сплав  $W_{0.875}Mo_{0.125}C$  с изоэлектронным замещением  $W \rightarrow Mo$ .

Сплавы  $W_{0.875}M_{0.125}C$  являются немагнитными металлами. Изменение их электронных свойств связано с изменением концентрации валентных электронов и смещением  $M 4d$ -состояний в область высоких энергий связи с ростом  $Z4d$ -металлов. При этом величины полных состояний на уровне Ферми, а также связанные с ними коэффициенты низкотемпературной теплоемкости и парамагнитные восприимчивости Паули определяются типом  $4d$ -атома, однако для всех сплавов они превышают соответствующие значения для базисного  $h$ -WC.

#### Список литературы

- [1] L.E. Toth. Transition metal carbides and nitrides. Academic, N.Y. (1971). 279 p.
- [2] The chemistry of transition metals carbides and nitrides / Ed. S.T. Oyama. Blackie Academic Professional, Capman and Hall, Glasgow (1996). 536 p.
- [3] V.D. Kristic. Adv. Mater. Proses. **282**, 2, 209 (1988).
- [4] A.C. Курлов, А.И. Гусев. Успехи химии **75**, 687 (2006).
- [5] R.J.K. Wood. J. Phys. D **40**, 5502 (2007).
- [6] Z.Z. Fang, Z. Zak, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Sohn. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **27**, 288 (2009).
- [7] H.W. Hugosson, H. Engqvist. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. **21**, 55 (2003).
- [8] T. Sahraoui, A. Kellou, H.I. Faraoun, N. Fenineche, H. Aourag, C. Coddet. Mater. Sci. Eng. B **107**, 1 (2004).
- [9] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. Physica B **404**, 1887 (2009).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [11] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [12] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [13] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **30**, 1731 (1984).
- [14] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, M.L. Boehn. Phys. Rev. B **38**, 9483 (1988).
- [15] D.L. Price, B.R. Cooper. Phys. Rev. B **39**, 4945 (1989).
- [16] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. Phys. Status Solidi B **245**, 1590 (2008).
- [17] I.R. Shein, D.V. Suetin, A.L. Ivanovskii. Письма в ЖТФ **34**, 19, 53 (2008).
- [18] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Phys. Chem. Solids **70**, 64 (2009).