

Компьютерное моделирование электронной структуры и химическая связь в тройной системе $Ti_{1-x}Al_xC$

© В.В. Илясов, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 1996 г.
В окончательной редакции 25 августа 1996 г.)

Методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния рассчитана электронная энергетическая структура тройной карбидной системы $Ti-Al-C$ со структурой типа $NaCl$. Использована кластерная версия МТ-приближения для расчета кристаллического потенциала. В рамках одного приближения проведено сравнение электронной энергетической структуры тройной и бинарной карбидных систем титана. Ширина гибридной полосы тройной карбидной системы больше, чем бинарной, на 2.7 eV и обусловлена возникшей ковалентной связью между Al и C. В тройной системе имеет место металлическое взаимодействие, доля которого возрастает при увеличении концентрации $3p$ -примеси. Выполнена оценка энергий химической связи в тройной и бинарной карбидных фазах титана и в алмазе, а также проведено их сопоставление с экспериментом.

Проблема теоретического предсказания физических свойств тройных карбидных систем на базе карбидов переходных $3d$ -металлов, легированных непереходными p -металлами, остается по-прежнему актуальной. Это связано с проблемами поиска новых материалов с высокими триботехническими свойствами, которые одновременно с большой твердостью обладали бы и известной пластичностью. Повышение последней может быть достигнуто [1] введением в карбиды доноров электронов, способствующих "делокализации" химических связей. Большой теоретический и практический интерес представляет тройная система $Ti-Al-C$, к которой принадлежат карбоалюминиды титана Ti_3AlC (K -фаза) и Ti_2AlC (H -фаза). Исследование характера химической связи карбоалюминидов титана с использованием рентгеновской спектроскопии [2] и метода функций Грина (ЛМТО-ФГ) [3,4] показало уменьшение в K -фазе степени гибридизации волновых функций валентных электронов $3d$ -, $4p$ -Ti и $2s$ -, $2p$ -C по сравнению с бинарным карбидом TiC и соответственно уменьшение прочности химической связи [2]. В то же время исследование K -фазы (Fe_3AlC) с использованием метода X_α -РВ показало увеличение гибридизации между p -электронами Al и d -электронами Fe при повышении концентрации Al, с чем авторы работы [5] связывают усиление химической связи между атомами Fe и Al в кластере. При этом осталась неясной природа химической связи $Ti-Al$ в тройной карбидной системе.

В настоящей работе моделирование электронной структуры в системе $Ti_{1-x}Al_xC$ ($x = 0, 0.17, 0.33, 0.5$) для решетки типа $NaCl$ выполнено на основе кластерного расчета полной и парциальных локальных плотностей состояний электронов с целью выявления особенностей формирования электронной энергетической структуры и природы химической связи, которые обусловлены присутствием примесного атома Al в подрешетке переходного металла.

1. Метод расчета

Электронная структура $Ti-Al-C$ была рассчитана так называемым методом локального когерентного потенциала в рамках теории многократного рассеяния, предложенным для сплавов [6,7], развитым и успешно примененным к карбидам [8]. Особенностью метода является возможность быть использованным для систем с нарушениями кристаллической симметрии в неупроченных сплавах. Для всех различных атомов системы рассматривался кластер, центрированный на этих атомах. Например, кластер, центрированный на атоме Ti, показан на рис. 1. Атомы Al в кластере располагались в плоскости, проходящей через центрированный атом Ti и параллельной основанию куба (рис. 1, a, b), а также во взаимоперпендикулярных плоскостях (рис. 1, c). Подобное модельное построение кристаллической структуры тройного соединения соответствует экспериментальным данным [9] о способности Al образовывать субмикробъемы с более высоким содержанием легирующего элемента, когерентные матрице.

Кристаллический потенциал был рассчитан по схеме, описанной детально ранее [10], с использованием волновых функций электронов свободных атомов [11].

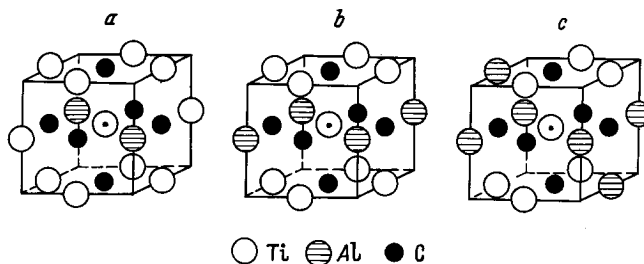


Рис. 1. Кластеры для расчета тройной карбидной системы $Ti_{1-x}Al_xC$ с содержанием x алюминия, равным 0.17 (a), 0.33 (b), 0.50 (c).

Энергия связи E_{coh} в $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$, TiC и алмазе

Фаза	E_{coh} , eV/unit cell							
	Теория					Эксперимент		
	APW [18]	LCAO [17]	LDF [19]	LMTO [16]	Наст. раб.	[20]	[19]	[21]
Алмаз	20.94	4.71	15.6	–	14.4	14.74	15.2	–
TiC	–	–	–	20.4	8.8	–	–	7.6
$\text{Ti}_{0.83}\text{Al}_{0.17}\text{C}$	–	–	–	–	7.8	–	–	–
$\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{C}$	–	–	–	–	6.1	–	–	–
$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}$	–	–	–	–	4.1	–	–	–

Примечание. APW (augmented-plane-wave method) — метод присоединенных плоских волн, LCAO (linear-combination-of-atomic-orbitals scheme) — метод линейной комбинации атомных орбиталей, LDF (local-density formalism) — метод локальной плотности, LMTO (linear-muffin-tin-orbitals method) — линейризованный метод muffin-tin-орбиталей.

Учтены вклады в электронную плотность соседних атомов и кулоновский потенциал пятнадцати координационных сфер. Обменный потенциал вычислялся по методу Слетера с параметром α , равным единице. При расчете потенциала Маделунга использована кристаллическая решетка карбида титана (типа NaCl)

$$\sum_{i=1}^2 \varphi_{ii} = -4.5849q/a \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^2 \varphi_{ij} = -1.0897q/a,$$

где a — параметр решетки, q — заряд иона Ti (или C), φ_{ii} — потенциал на центральном атоме C (или Ti), создаваемый другими атомами C кристалла (или другими атомами Ti соответственно), φ_{ij} — потенциал в центре на том же атоме C, создаваемый всеми атомами Ti в кристалле.

Для выявления особенностей, обусловленных изменением только концентрации Al, параметр решетки в нашем расчете принимался постоянным ($a = 8.1825$ а.е.), численно равным параметру решетки бинарного карбида TiC, найденному экспериментально [12]. Рассматривалось многократное рассеяние электронов, включая вторую координационную сферу для каждого из трех кластеров, используемых для расчетов, т.е. число атомов в каждом таком кластере равнялось девятнадцати.

Локальные плотности состояний электронов атомов C, Al и Ti в $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ были рассчитаны методом, описанным ранее [13]. Полная плотность состояний электронов на элементарную ячейку для одной проекции спина была получена как сумма

$$N(E) = \sum_{l=0}^1 n_l^{\text{C}}(E) + (1-x) \sum_{l=0}^2 n_l^{\text{Ti}}(E) + x \sum_{l=0}^2 n_l^{\text{Al}}(E). \quad (1)$$

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2–4 представлены полная (TDOS) (а) и парциальные локальные (PDOS) плотности состояний электронов Al (b), C (c) и Ti (d) в тройной

карбидной системе $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ для различных значений концентрации x алюминия. На рис. 5 приведены для сравнения TDOS (а) и PDOS C (b) и Ti (c) в бинарном карбиде TiC, рассчитанные в том же приближении для кластера, содержащего девятнадцать атомов. Энергетическое расстояние между пиками B и C практически не изменяется при переходе от TiC к тройной системе, в то же время для пиков A и B оно возрастает с увеличением концентрации атомов Al, достигая 3.9 eV при $x = 0.5$. При этом происходит кардинальная перестройка незаполненных состояний вблизи дна зоны проводимости: пик D смещается (относительно пика C) в высокоэнергетическую область на 0.8 eV, а пик E сдвигается в область меньших энергий так, что энергетическое расстояние между ними уменьшилось в 2.5 раза, составляя 2.07 eV. Максимумы A и B обусловлены вкладами в основном p -состоянии электронов углерода.

Увеличение ширины гибриризованной полосы в $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ по сравнению с бинарным карбидом титана в первую очередь связано с изменениями в энергетическом спектре $2p$ -состояний углерода и может свидетельствовать о "делокализации sp -конфигурации углерода" в соответствии с развитыми в работе [1] представлениями. Косвенным подтверждением делокализации отмеченной конфигурации может служить повышение предела прочности на изгиб тройной карбидной системы [14,15]. Природу уширения $p-d$ -полосы в системе $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ можно связать с возникновением ковалентной связи Al–C, о чем свидетельствуют энергетические положения пиков PDOS Al $3p$ -электронов (0.29 Ry) и C $2p$ -электронов (0.29 Ry).

В системе $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ (при $x > 0.17$) при увеличении концентрации атомов Al наблюдается рост зарядовой плотности коллективизированных электронов атомов металла в окрестности уровня Ферми, взаимодействие которых может быть ответственно за физические свойства данного соединения. Высокоэнергетическое смещение уровня Ферми E_f в тройной системе $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}$ ($x = 0.33, 0.5$), лежащего на подъеме d -резонанса Ti и антисвязывающего

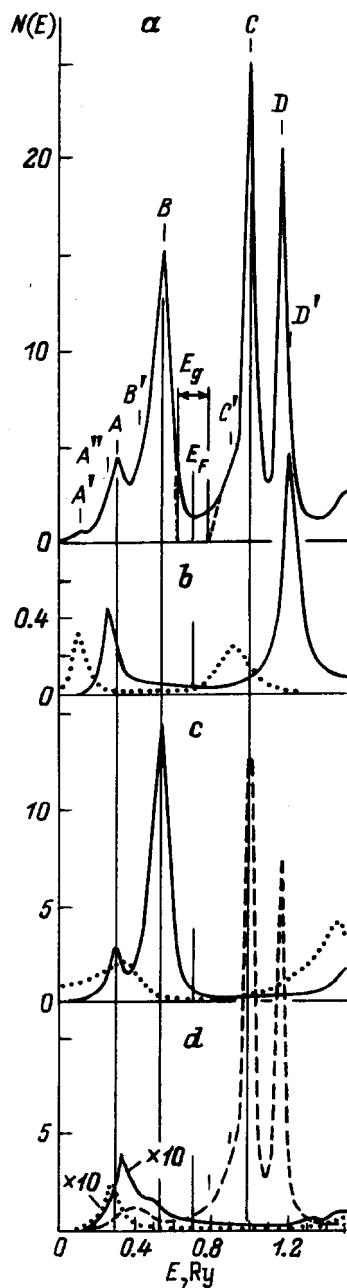


Рис. 2. Плотность состояний электронов карбидной фазы $Ti_{0.83}Al_{0.17}C$. *a* — полная плотность состояний, *b-d* — локальные плотности состояний электронов Al, C и Ti соответственно.

s-состояния Al, может свидетельствовать о гибридизации *3s*-состояний Al и *3d*-состояний Ti у дна зоны проводимости.

Настоящий расчет PDOS электронов Al и Ti показал, что с ростом концентрации атомов Al наблюдается, во-первых, возникновение (по сравнению с бинарным TiC) металлической связи Al-Ti, и, во-вторых, усиление Al*3p*- и Ti*3d*-, *4s*-, *4p*-связей, с преобладанием Al*3p*-Ti*4p*-связи. Таким образом, прослеживается аналогия в наличии металлической

связи атомов *3p*-примеси с переходными металлами в тройной системе Me-M-C (где Me = Ti, Fe, M = Al).

Энергия химической связи E_{coh} может быть определена аналогично [16,17] как разность

$$E_{coh} = \int_{E_b}^{E_f} EN(E)dE - \sum_{i,k} c_i E_{i,k} n_{i,k}, \quad (2)$$

где E_b — энергия дна валентной полосы, i — тип атома, c_i — концентрация i -го элемента, $E_{i,k}$ — энергия электронов атомов в свободном состоянии [11] для k -электронов (*s*, *p*, *d*), $n_{i,k}$ — число k -электронов на i -й атом. Энергию E определяли с использованием экспериментального значения работы выхода (7.75 eV). Значения энергии связи, найденные таким образом для тройного карбида и алмаза, приведены в таблице. Сопоставление рассчитанных величин E_{coh}

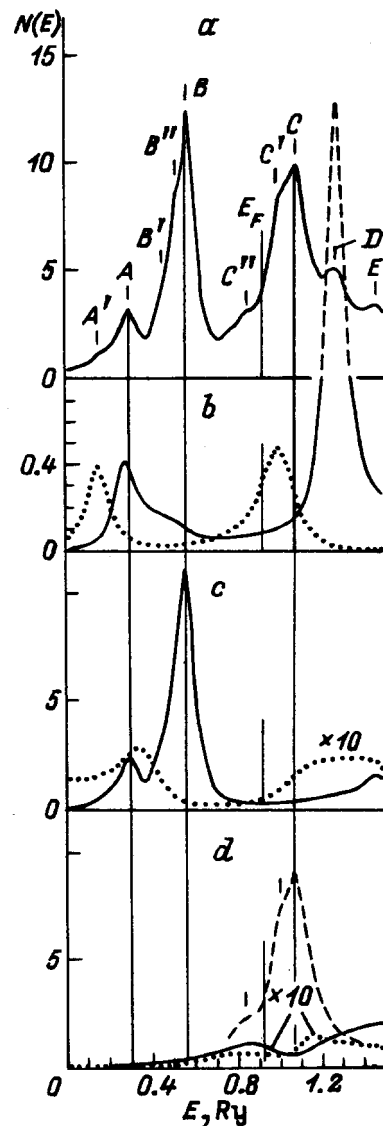


Рис. 3. Плотность состояний электронов системы $Ti_{0.67}Al_{0.63}C$. *a-d* — то же, что и на рис. 2.

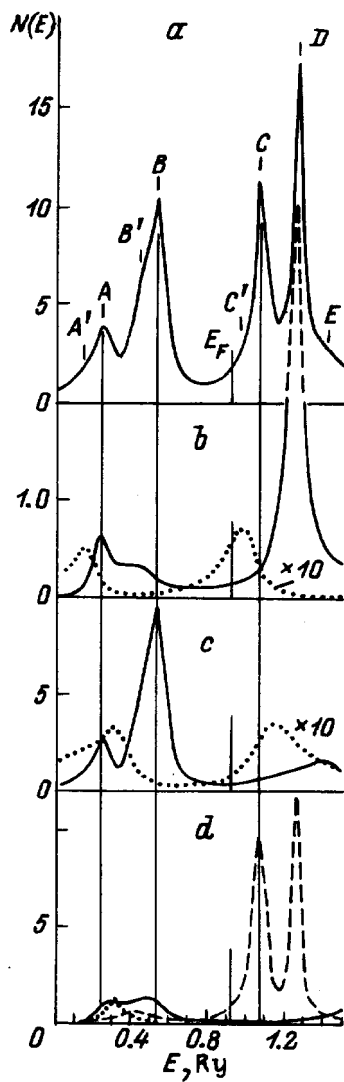


Рис. 4. Плотность состояний электронов системы $Ti_{0.5}Al_{0.5}C$. *a-d* — то же, что и на рис. 2.

с экспериментальными и теоретическими данными других авторов показывает, что для алмаза наблюдается удовлетворительное соответствие. Рассчитанное [16] значение $E_{coh} = 20.4 \text{ eV/a.u.}$ для бинарного TiC представляется нам завышенным. К сожалению, мы не располагаем экспериментальными данными E_{coh} для исследованных выше тройных систем. С увеличением концентрации атомов Al в исследуемой системе уменьшается теоретическая величина энергии химической связи, что может быть обусловлено ослаблением ковалентной связи вследствие уменьшения числа валентных электронов металлических атомов, т.е. обрывом связей Ti-C и возникновением металлической связи Al-Ti. Это уменьшение E_{coh} коррелирует с убыванием значений модуля Юнга и возрастанием пластических свойств [14,15] и, возможно, обусловлено делокализацией связи в тройной системе. В рассматриваемой системе атомы Al не могут

фигурировать в качестве "доноров электронов", как в системах Ti_3AlC и Ti_2AlC [22], так как замещение атомов Ti атомами Al приводит к уменьшению числа валентных электронов металлических атомов.

Таким образом, в исследуемой системе имеет место ковалентная связь Al-C, обусловленная в основном наложением $3p$ -волновых функций Al и $2p$ -волновых функций C, которая может быть ответственной за уширение $p-d$ -полосы. Имеет также место металлическое взаимодействие, доля которого возрастает при повышении концентрации Al, о чем свидетельствует рост зарядовой плотности коллективизированных электронов атомов Ti и Al в окрестности уровня Ферми, взаимодействие которых может быть ответственным за физические свойства исследуемой системы.

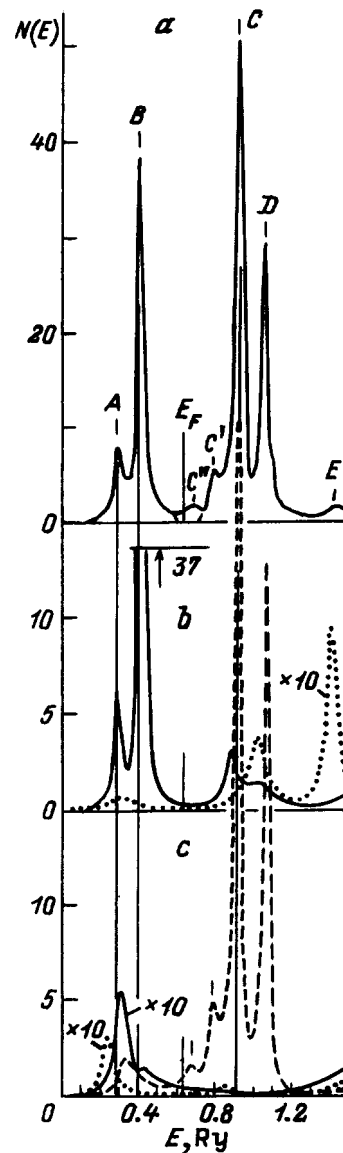


Рис. 5. Плотность состояний электронов бинарного TiC. *a* — полная плотность состояний, *b, c* — локальные плотности состояний электронов C и Ti соответственно.

Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **10**, 1680 (1973).
- [2] И.А. Брытов, В.С. Нешпор, Ю.Н. Ромащенко, Е.А. Оболенский, В.И. Ивченко. ФММ **56**, 2, 253 (1983).
- [3] А.Л. Ивановский, В.И. Анисимов, И.В. Соловьев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. **24**, 8, 1311 (1988).
- [4] В.И. Анисимов, В.П. Антропов, А.Л. Ивановский, Э.З. Курмаев, А.И. Лихтенштейн, А.В. Постников. Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях. М. (1989). С. 224.
- [5] В.А. Андрищенко, В.И. Моравецкий, Л.М. Шелудченко. ФТТ **36**, 9, 2565 (1994).
- [6] V.L. Gyorffy. Phys. Rev. **B 5**, 6, 2382 (1972).
- [7] V.L. Gyorffy, G.M. Stocks. J. de Phys. (Paris) **35**, 5, C4-75 (1974).
- [8] I.Ya. Nikiforov, A.B. Kolpachev. Phys. Stat. Sol. (b) **148**, 205 (1988).
- [9] Ю.Д. Тяпкин, А.А. Гуляев, И.Я. Георгиева. ФММ **43**, 6, 1297 (1977).
- [10] V.V. Pyasov, I.Ya. Nikiforov, N.Yu. Safontseva. Phys. Stat. Sol. (b) **185**, 171 (1994).
- [11] F. Hermann, S. Skillman. Atomic Structure Calculations. Englewood Cliffs. Prentice-Hall. Inc. N.Y. (1963).
- [12] М.А. Хусаинов. ПМ **7**, 50 (1989).
- [13] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 2, 451 (1994).
- [14] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. М. (1976). 500 с.
- [15] V.V. Pyasov, S.M. Zaitsev, A.T. Kozakov, A.N. Pitulin. Acta Metall. Mater. **43**, 5, 2115 (1995).
- [16] V.P. Zhukov, V.A. Gubanov., O. Jepsen, N.E. Christensen, O.K. Andersen. Phil. Mag. **B 58**, 2, 139 (1988).
- [17] W. Linden, P. Fulde, K.-P. Bohnen. Phys. Rev. **B 34**, 2, 1063 (1986).
- [18] H. Bross, R. Bader. Phys. Stat. Sol. (b). In press (1995).
- [19] A. Zunger, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B 17**, 4, 2030 (1978).
- [20] M.T. Yin, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B 24**, 6121 (1981).
- [21] Краткая химическая энциклопедия. М. (1967). Т. 5.
- [22] В.И. Ивченко, М.И. Лесная, В.Ф. Немченко, Т.Я. Косолапова. ПМ **161**, 5, 45 (1976).