

Влияние металлических и углеродных вакансий на зонную структуру гексагонального WC

© Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2000 г.)

Первопринципным полнопотенциальным методом ЛМТО в модели 16-атомных сверхъячеек исследована зонная структура гексагонального карбида вольфрама (β -WC), содержащего вакансии по металлической и углеродной подрешеткам. Обсуждены особенности формирования "вакансионных" состояний оценены энергии образования дефектов, их зарядовые состояния. Результаты сопоставлены с предшествующими расчетами и имеющимся экспериментом.

Решеточные вакансии являются одним из наиболее распространенных типов точечных (нульмерных) дефектов кристаллов, определяя существенные изменения свойств нестехиометрических соединений в пределах их области гомогенности.

Как известно, идеальных (бездефектных) кристаллов при $T > 0$ не существует. В настоящее время нестехиометрию соединений связывают [1] с наличием ее основного признака — экспериментально наблюдаемого несоответствия химического состава числу узлов подрешеток кристалла. Иными словами, при делении всех кристаллических фаз на "стехиометрические" и "нестехиометрические" прежде всего ориентируются на современные возможности экспериментальной фиксации эффектов, связанных с наличием решеточных вакансий.

Одним из наиболее известных классов нестехиометрических соединений с исключительно широкими областями гомогенности являются кубические (типа B1) карбиды переходных металлов IV, V групп. Например, кубический карбид титана существует в концентрационной области от $TiC_{1.00}$ до $TiC_{0.49}$ [2]. Характерной особенностью данных фаз является наличие переменной концентрации структурных вакансий по одной (углеродной) подрешетке, в то время как металлическая подрешетка считается, как правило, полностью занятой [2,3]. Зонная структура некомплектных по углероду кубических карбидов изучена во многих работах, см. [4–7]. В отличие от кубических (B1) карбиды переходных металлов высших групп, обладающие иными кристаллографическими типами, как правило, имеют гораздо более узкие области гомогенности [2,3].

Одним из наиболее интересных представителей последних является монокарбид вольфрама (β -WC), имеющий гексагональную структуру (симметрия D_{3h}^1). WC относится к группе наиболее механически прочных и тугоплавких карбидов ($T_{mel} = 3058$ K), обладает каталитической активностью, сравнимой с активностью платины [2].

WC имеет узкую область гомогенности, в пределах которой содержание углерода изменяется в интервале 37–48 at.%. До последнего времени считалось, что металлическая решетка WC полностью комплектна.

Недавно выполнена первая работа, авторам которой удалось зафиксировать в WC наличие как C-, так и W-вакансий [8]. Для этого был применен метод электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА), чувствительность которого к содержанию вакансий оценивается $\sim 10^{-4}$ вакансий на атом [9].

Цель данной работы — изучение зонной структуры гексагонального карбида вольфрама, содержащего оба типа решеточных дефектов: C- и W-вакансии. С использованием самосогласованного неэмпирического метода ЛМТО–ПП рассмотрены природа "вакансионных" состояний и общие изменения зонного спектра нестехиометрических WC_x , W_3C , индуцированные структурными дефектами. Проведены численные расчеты энергий образования C-, W-вакансий, на основе анализа их зарядовых состояний обсуждаются эксперименты по позитронной аннигиляции [8].

Отметим, что к настоящему времени методами вычислительной зонной теории рассмотрена электронная структура для "идеальных" карбидов вольфрама с гексагональной (типа β -WC [4,10–16]) и метастабильной кубической (типа B1 [7,13,15,17,18]) структурами.

1. Модель и метод расчета

Монокарбид вольфрама β -WC имеет гексагональную структуру (пространственная группа D_{3h}^1-P6m2), образованную упаковкой гексагональных монослоев атомов W и C в последовательности ABAB... В структуре β -WC атомы-компоненты находятся в тригонально-призматическом окружении, при этом атомы W имеют координационный многогранник (KM) $[WC_6W_8]$, атомы углерода — KM $[CW_6]$. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу ($Z = 1$), атомы W и C занимают позиции (a): 000 и (d): $1/3\ 2/3\ 1/3$ соответственно. Параметры ячейки: $a = 2.9065$, $c = 8366$ Å [2,3].

При моделировании WC использована 16-атомная сверхъячейка исходного состава W_8C_8 . Сверхъячейки состава $W_8C_7V_c$ и $W_7V_wC_8$ (V_c , V_w — вакансии по C- и W-подрешеткам) описывали дефектные карбиды

формальной стехиометрии $WC_{0.875}$ и $W_{0.875}C$ соответственно.

Расчеты зонной структуры WC, $WC_{0.875}$ и $W_{0.875}C$ проведены сомосогласованным полнопотенциальным линейным методом muffin-tin MT орбиталей (ЛМТО-ПП) [19,20] в приближении локальной электронной плотности [21]. Используемая в методе ЛМТО-ПП реальная форма кристаллического потенциала и зарядовой плотности позволяет с высокой точностью рассчитывать полную энергию системы и определяемых данной величиной физических свойств кристаллов (динамики решетки, структурная устойчивость и т.д. [19–26]). MT орбитали рассчитывались в стандартном $3k$ базисе с кинетическими энергиями $-k^2 = 0.01, 1.0$ и 2.3 Ry. Расчеты проводились в скалярно-релятивистской трактовке валентных электронов ($6s, 6p, 5d$ для W и $2s, 2p$ для C).

2. Обсуждение результатов

Полная и локальные плотности состояний (ППС, ЛПС) β -WC представлены на рис. 1. В соответствии с предшествующими расчетами [4,10–16] получено, что валентная зона карбида составлена двумя основными подполосами (A, B), разделенными запрещенной щелью. Нижняя квазиостовная подполоса A сформирована вкладами $C2s$ -состояний, подполоса B имеет существенно гибридный характер и образована в результате перекрытия $W5d$ - $C2p$ -состояний. Уровень Ферми (E_F) расположен вблизи локального минимума ПС, отделяющего зоны связывающих и разрыхляющих W-C-состояний. Отмеченные особенности зонной структуры определяют экстремальные когезионные характеристики β -WC [4] в отличие от неустойчивой кубической фазы карбида, где происходит значительное заполнение $W5d$ -подобных зон антисвязывающего типа [4,7].

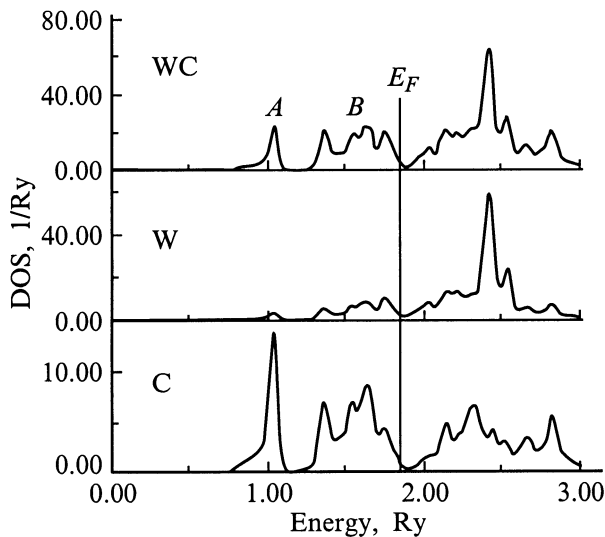


Рис. 1. Полная (вверху) и локальные плотности состояний β -WC.

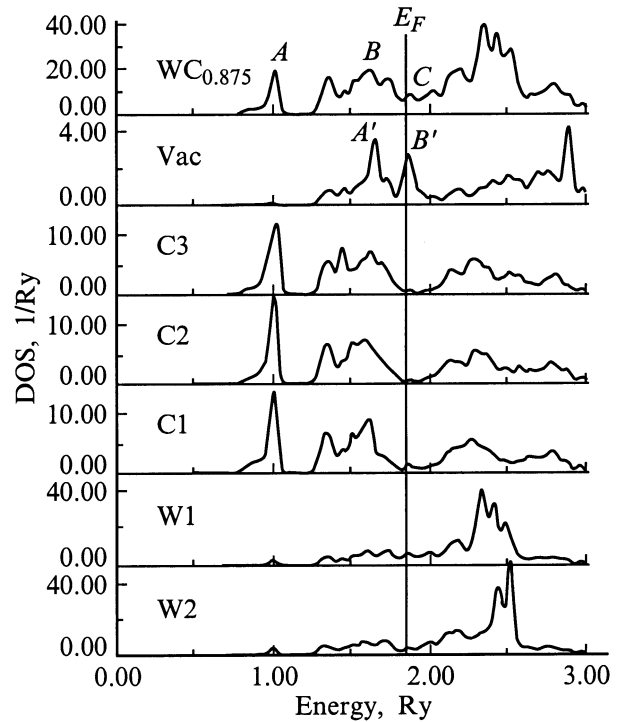


Рис. 2. Полная (вверху) и локальные плотности состояний $WC_{0.875}$. Приведены плотности состояний для неэквивалентных типов атомов W и C (в сверхъячейке $W_8C_7V_c$).

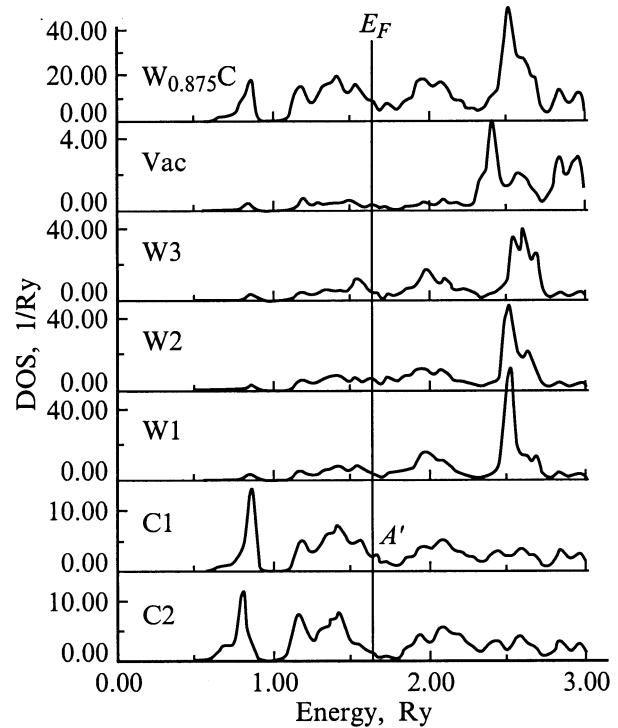


Рис. 3. Полная (вверху) и локальные плотности состояний $W_{0.875}C$. Приведены плотности состояний для неэквивалентных типов атомов W и C (в сверхъячейке $W_7V_wC_8$).

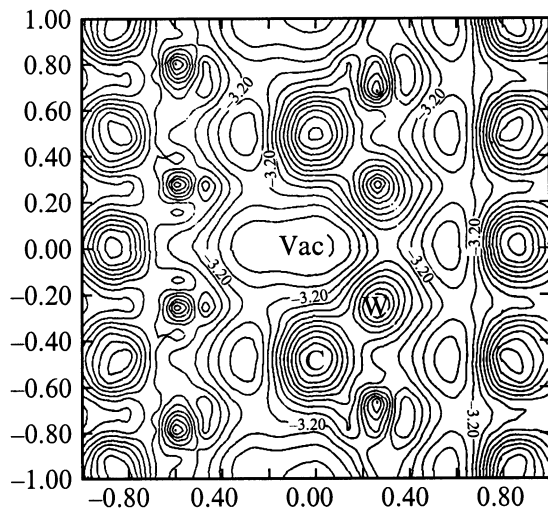


Рис. 4. Распределение электронной плотности валентных состояний в $WC_{0.875}$ (сверхъячейка $W_8C_7V_c$, V_c — вакансии по подрешетке углерода).

ППС, ЛПС нестехиометрических $WC_{0.875}$ и $W_{0.875}C$ представлены на рис. 2, 3. Введение С-вакансии приводит к возникновению прифермиевского пика С, а также субструктуры профиля распределения ПС гибридной полосы В (рис. 2). Указанные изменения можно объяснить с учетом природы формирования "вакансионных" состояний (ВС) [4,6]. Как видно из рис. 2, ВС образуют два симметричных пика A' и B' , разделенных минимумом ПС. Их происхождение обусловлено локальным искажением кристаллического поля вблизи V_c и частичным снятием расщепления d -состояний, координирующих дефект атомов W на связывающие и антисвязывающие. Результатом является "возвращение" части Wd -состояний в несвязывающее состояние. Данную схему четко иллюстрирует ЛПС С-вакансии и окружающих ее атомов W (рис. 2). Видно, что пики A' , B' ЛПС V_c дефекта отражают уменьшение энергии связывающих (пик A') и соответствующий рост энергии антисвязывающих (пик B') Wd -состояний в области дефекта в сравнении с таковыми в комплектном кристалле (рис. 1). По форме ЛПС атомов в ячейке $W_8C_7V_c$ можно отметить, что возмущение электронной плотности в присутствии вакансии испытывают по крайней мере атомы двух ее координационных сфер. Указанный эффект демонстрирует изоэлектронная карта для $WC_{0.85}$ (рис. 4).

Общий механизм возмущающего действия W-вакансии подобен описанному ранее и связан с изменением электронных состояний ближайших к V_w атомов углерода. Переход части $C2p$ -состояний в область несвязывающих состояний особенно отчетливо прослеживается на профиле ЛПС ближайших к вакансии атомов углерода С1 (пик A' на рис. 3). В результате в присутствии как С-, так и W-вакансий происходит "опустошение" части связывающих состояний, E_F сдвигается вниз по шкале энергий, ПС на уровне Ферми значительно возрастает, причем для

металлических вакансий рост $N(E_F)$ происходит быстрее (см. таблицу).

Расчеты энергий когезии (E_{coh}) и образования вакансий (E_v), проведенные по методике [24,25], свидетельствуют (см. таблицу), что: 1) присутствие обоих типов вакансий ухудшает когезионные свойства WC, 2) $E_v(W) > E_v(C)$, что соответствует преимущественному образованию в WC С-вакансий. Качественно последний результат можно объяснить с учетом межатомных взаимодействий в WC. Как следует из расчетов (см. также [4,10–16]), химическая связь в WC имеет комбинированный ковалентно-ионно-металлический тип [4]. Тогда преимущественное образование С-вакансий обусловлено меньшими энергетическими затратами на разрыв шести ковалентных связей углерод–металл (в тригональной призме — КМ [CW_6]), в то время как образование металлической вакансии требует дополнительного разрыва еще восьми металлических связей удаляемого атома металла с атомами металла, составляющего его вторую координационную сферу (КМ [WC_6W_8]).

В настоящее время экспериментальные исследования электронной структуры нестехиометрических WC_x , W_yC практически отсутствуют. Некоторые оценочные данные о распределении зарядовых плотностей в β -WC получены методом ЭПА [8]. Измеряя времена жизни позитрона τ в образцах, подвергнутых радиационному воздействию (энергии электронов 1.0 и 2.5 MeV), авторы [8] выделили связанные (локализованные) состояния позитронов в двух типах структурных дефектов и установили, что время жизни позитрона, захваченного С-вакансией ($\tau_c \sim 136$ ps), заметно меньше, чем для случая W-вакансии ($\tau_w \sim 175$ ps). Повышенное значение τ_w авторы [8] объясняют меньшей электронной плотностью в области металлических вакансий, находящихся в окружении атомов углерода, в то время как окружение С-вакансий составляют атомы вольфрама с большей электронной плотностью, в результате $\tau_c < \tau_w$.

Проведенные расчеты позволяют непосредственно оценить распределение электронной плотности в сферах W- и С-вакансий (см. таблицу). Видно, что $Q(V_w) < Q(V_c)$, что качественно коррелирует с полученным соотношением $\tau_c < \tau_w$ [8]. Учитывая, что в β -WC позитроны аннигилируют прежде всего с электронами, удаленными от положительно заряженных ядер [9], было проведено сравнение также так называемой "межсферной" электронной плот-

Энергии (Ry): когезии (E_{coh}), образования вакансии (E_v) Ферми (E_F), плотность на уровне Ферми ($N(E_F)$, 1/Ry) и заряды в muffin-tin сферах вакансий (Q, e)

| Карбид | E_{coh} | E_v | E_F | $N(E_F)$ | Q_{vac} |
|---------------|-----------|-------|-------|----------|-----------|
| WC | -1.76 | — | 1.86 | 3.16 | — |
| $WC_{0.875}$ | -1.63 | 0.13 | 1.84 | 8.26 | 0.67 |
| $WC_{0.875}C$ | -1.56 | 0.20 | 1.62 | 9.37 | 0.51 |

Примечание. Радиусы сфер вакансий приняты равными радиусам удаляемых атомов.

ности (Q_{is}). Соответствующие величины составили: $Q_{is}(WC_{0.875}) = 2.98e > Q_{is}(W_{0.875}C) = 2.77e$, что также согласуется с обнаруженными различиями τ для V_w и V_c в β -WC [8]. Безусловно, количественные оценки величин τ требуют решения специальной задачи с введением в базис волновых функций позитронов.

Авторы признательны А.А. Ремпелю за предварительное знакомство с материалами работы [8] и полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев. Успехи физ. наук **170**, 1, 3 (2000).
- [2] L.E. Toth. Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, N.Y.–London (1971).
- [3] Г.В. Самсонов, И.М. Веницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976).
- [4] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука, М. (1990).
- [5] А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб, IVб подгрупп. УрОРАН, Екатеринбург (1996).
- [6] A.L. Ivanovskii, V.I. Anisimov, D.L. Novikov, A.I. Lichtenstein, V.A. Gubanov. J. Phys. Chem. Solids **49**, 5, 465 (1988).
- [7] M.J. Puska, M. Sob, G. Bauer, T. Korhonen. J. Phys. IV **5**, 2, 135 (1995).
- [8] A.A. Rempel, R. Wurschum, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. **B61**, 9, 5945 (2000).
- [9] А.А. Ремпель. Успехи физ. наук **166**, 1, 33 (1996).
- [10] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. **B30**, 4, 1731 (1984).
- [11] A.L. Ivanovskii, D.L. Novikov, V.A. Gubanov. Phys. Stat. Sol. **141**, 2, 9 (1987).
- [12] Д.Л. Новиков, А.Л. Ивановский, В.А. Губанов. ЖНХ **33**, 10, 2673 (1988).
- [13] V.P. Zhukov, V.A. Gubanov. Solid State Commun. **56**, 6, 51 (1985).
- [14] J. Liu, R. Wentzcovitch, M. Cohen. Phys. Rev. **B38**, 8, 9483 (1989).
- [15] D.L. Price, B.R. Cooper. Phys. Rev. **B39**, 5, 4945 (1989).
- [16] S.L. Kas'yanov, V.M. Tapilin, V.R. Belosludov. J. Struct. Chem. **38**, 4, 511 (1997).
- [17] J. Liu, M. Cohen. Solid State Commun. **67**, 11, 907 (1988).
- [18] M. Rajagopalan, P. Saigeetha, G. Kalpana, B. Palanivel. Japan J. Appl. Phys. Part 1, **33**, 4A, 1847 (1994).
- [19] M. Methfessel, C. Rodriguez, O.K. Andersen. Phys. Rev. **B40**, 3, 2009 (1989).
- [20] M. Methfessel, M. Scheffler. Physica **B172**, 175 (1991).
- [21] M. Methfessel. Phys. Rev. **B38**, 8, 1537 (1988).
- [22] A.T. Paxton, M. Methfessel, H.M. Palatoglon. Phys. Rev. **B41**, 12, 8127 (1990).
- [23] V. Schonberger, O.K. Andersen, M. Methfessel. Acta Metall. Mater. **40**, 81 (1992).
- [24] N.I. Medvedeva, O.N. Mryasov, Yu.N. Gornostyrev, A. Freeman. Phys. Rev. **B54**, 19, 13 506 (1996).
- [25] N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, A.L. Ivanovskii, M.V. Kuznetsov, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B58**, 16 042 (1998).
- [26] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, Г.П. Швейкин. Докл. РАН **361**, 5, 642 (1998).