

Зонная структура и свойства полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C

© Д.В. Суетин, И.Р. Шеин, А.С. Курлов, А.И. Гусев, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2007 г.

В окончательной редакции 24 января 2008 г.)

Ab initio полнопотенциальным методом FLAPW с обобщенной градиентной аппроксимацией локальной спиновой плотности (GGA) изучены структурные, электронные свойства и выполнены численные оценки относительной стабильности всех известных полиморфных модификаций (α , β , γ и ε) низшего карбида вольфрама W_2C . Впервые в рамках единой схемы определены равновесные параметры кристаллических решеток, зонные структуры, полные и парциальные плотности состояний. На основе расчетов энергий формирования α -, β -, γ - и ε -полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама (в реакциях $W_2C \leftrightarrow 2W + C$ (графит)) обсуждается их относительная стабильность.

PACS: 71.15. Nc, 71.20. Ve

1. Введение

Карбиды переходных металлов обладают уникальным сочетанием экстремальных термомеханических свойств, радиационной стойкости, высокой химической инертности, а также имеют интересные электрофизические и магнитные характеристики, определившие исключительную научную и технологическую значимость этих соединений [1,2]. Среди них наибольшее внимание привлекают карбиды вольфрама как материалы для изготовления износостойких инструментальных сплавов, катализаторов, различных покрытий аэрокосмического назначения и т. д. (см. обзор [3]).

Как известно, отмеченный комплекс свойств карбидов d -металлов во многом определен особенностями их электронного строения и сложной ковалентно-ионно-металлической природой межатомных взаимодействий [4], которые к настоящему времени достаточно подробно (с привлечением экспериментальных и теоретических методов) исследованы лишь для простейших $W-C$ фаз — кубического и гексагонального монокарбидов вольфрама WC [5–11].

Наряду с монокарбидом WC в системе $W-C$ образуется низший карбид (субкарбид) W_2C , который существует в виде нескольких полиморфных модификаций [1–3]. В последние годы свойства W_2C и материалов на его основе привлекли к себе большое внимание. Среди них — твердость и абразивная стойкость сплавов $W_2C-(Co,Ni)$ [12], позитивное влияние добавок W_2C на эксплуатационные качества WC/M -композитов и покрытий [13,14], каталитическое поведение W_2C [15], эффекты атомно-вакансионного упорядочения в субкарбиде [16] и другие. Предприняты первые попытки синтеза и изучения свойств наноразмытых форм W_2C [17].

В то же время данные об электронной структуре и природе межатомных взаимодействий для полиморфных модификаций W_2C практически отсутствуют: по нашим

сведениям, имеется лишь одна ранняя работа [6], в которой зонная структура гексагонального субкарбида W_2C исследовалась линейным методом muffin-tin-орбиталей в приближении атомных сфер (LMTO–ASA).

В настоящей работе с использованием полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW) с обобщенной градиентной поправкой (GGA) обменно-корреляционного потенциала предпринято систематическое изучение зонной структуры, межатомных взаимодействий, относительной стабильности и некоторых свойств всех известных (α , β , γ и ε) полиморфных модификаций W_2C . В результате для всех модификаций W_2C впервые получены и проанализированы зонные структуры, полные и парциальные плотности электронных состояний, рассчитаны равновесные параметры решетки, энергии формирования, коэффициенты низкотемпературной теплоемкости и парамагнитная восприимчивость Паули.

2. Модели и метод расчета

Кристаллические структуры всех модификаций W_2C образованы на основе ГПУ-подрешетки вольфрама, в которой половина октаэдрических междуузлий занята атомами углерода, и различаются характером распределения углеродных атомов по окта-междуузлиям [1–3]. Воспользовавшись одной из существующих (см. [3]) схем классификации полиморфных модификаций W_2C , далее будем обсуждать их как α -, β -, γ - и ε -субкарбиды вольфрама. Типы распределения углеродных атомов по окта-междуузлиям ГПУ-подрешетки вольфрама для этих модификаций иллюстрирует рис. 1. Так, в структуре γ - W_2C атомы углерода статистически (с вероятностью 1/2) заполняют все узлы неметаллической подрешетки. Структура упорядоченного ромбоэдрического α - W_2C включает чередующиеся (вдоль оси c)

Таблица 1. Структурные типы, пространственные группы и оптимизированные параметры решетки полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C согласно FLAPW–GGA расчетам

Фаза W_2C	Структурный тип	Простр. группа	a , nm*	b , nm*	c , nm*
α	Анти- CdI_2	$P-3m1$	0.3057 (0.2985)	–	0.4697 (0.4717)
β	PbO_2 или Mo_2C (ξ - Fe_2N)	$Pbcn$	0.4759 (0.4728)	0.6097 (0.6009)	0.5227 (0.5193)
γ	W_2C	$P6_3/mmc$	0.3033 (0.3002)	0.528	0.474 (0.475)
ϵ	ϵ - Fe_2N	$P-31m$	0.525 (0.519)	–	0.477 (0.472)

* В скобках приводятся экспериментальные данные [3].

слои атомов углерода и вакансий. „Промежуточные“ структуры (β -, ϵ - W_2C) содержат углеродные атомы и вакансии, с определенным порядком размещенные по всем плоскостям неметаллической подрешетки (рис. 1). Например, для ϵ - W_2C перпендикулярно оси c попеременно чередуются неметаллические атомные плоскости ($00z$), в которых каждая вакансия окружена шестью атомами углерода или каждый атом углерода окружен шестью вакансиями; степень заполнения этих плоскостей атомами углерода составляет $2/3$ и $1/3$ соответственно. В структуре β - W_2C все неметаллические атомные плоскости ($00z$) имеют одинаковое упорядоченное распределение атомов углерода и вакансий, степень заполнения их атомами C равна $1/2$.

Указанные типы распределения зависят, в частности, от термических условий синтеза образцов W_2C : при повышенных температурах атомы углерода расположены в междоузлиях неупорядоченно, при понижении температуры наблюдается тенденция к их упорядочению [3].

При моделировании α -, β -, γ - и ϵ -модификаций W_2C мы воспользовались приводимыми в литературе [1–3]

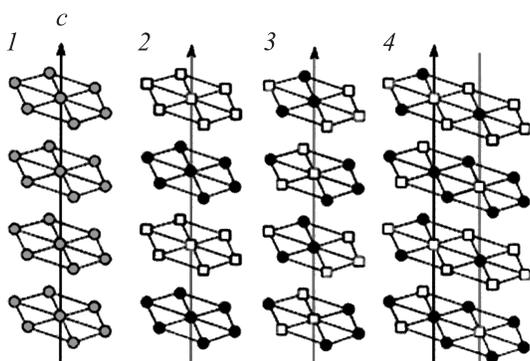


Рис. 1. Типы распределений атомов углерода (темные кружки) и вакансий (квадраты) в плоскостях неметаллической подрешетки полиморфных модификаций W_2C : 1 — γ , 2 — α , 3 — β , 4 — ϵ . Серыми кружками показаны позиции неметаллической подрешетки неупорядоченного γ - W_2C , заполняемые атомами углерода статистически (с вероятностью $1/2$).

данными об их вероятных кристаллографических типах и группах симметрии (табл. 1). Нужно отметить следующее: 1) большинство имеющихся сведений о структурах полиморфных модификаций W_2C получено с привлечением методов рентгеновской дифракции (где точное определение позиций углерода невозможно), поэтому выводы таких работ не всегда находят подтверждение в нейтронографических исследованиях, см. [3]; 2) субкарбид W_2C имеет достаточно широкую область гомогенности (от 25 до 33 at.% углерода), которая зависит также от температуры, поэтому принятые в „идеальных“ моделях типы распределений атомов и вакансий углерода (степени заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами C) могут значительно отклоняться от реальной ситуации; 3) упорядоченные и неупорядоченные модификации W_2C часто сосуществуют друг с другом, а также с металлическим вольфрамом и высшим карбидом вольфрама WC.

Исходя из имеющихся данных, в наших расчетах принималось, что для ромбоэдрической модификации α - W_2C (структурный тип анти- CdI_2) два атома W занимают позиции 2 (d) с координатами $(1/3; 2/3; 1/4)$ и $(2/3; 1/3; 3/4)$, атом углерода — позицию 1 (a): $(0; 0; 0)$, а позиция 1 (b): $(0; 0; 1/2)$ вакантна. Для гексагональной модификации γ - W_2C (структурный тип W_2C) атомы вольфрама располагаются в позициях 2 (c), а атомы углерода заполняют половину позиций (2) (a) в каждой из атомных плоскостей $z = 0$ и $z = 1/2$, перпендикулярных оси c , т.е. рассматривается равномерное чередование вакансий и атомов углерода. Промежуточная орторомбическая модификация β - W_2C (структурный тип Mo_2C или ξ - Fe_2N) содержит атомы вольфрама в позициях 8 (d): $(1/4; \sim 1/8; \sim 1/12)$, углерода — в позициях 4 (c): $(0; \sim 3/8; 1/4)$. Наконец, для тригональной модификации ϵ - W_2C (структурный тип ϵ - Fe_2N) атомы вольфрама занимают позиции $6k$: $(1/3; 0; 1/4)$, углерода — позиции 1 (a): $(0; 0; 0)$ и 2 (d): $(1/3; 2/3; 1/2)$, а позиции 1 (b): $(0; 0; 1/2)$ и 2 (c): $(1/3; 2/3; 0)$ остаются вакантными.

Таблица 2. Энергии формирования (E_{form} , eV/f.u.), полная и парциальные плотности на уровне Ферми ($N(E_F)$, states/eV · f.u.), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости (γ , mJ/mol · K²) и величины парамагнитной восприимчивости Паули (χ , 10⁻⁴ emu/mol) полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W₂C согласно FLAPW–GGA расчетам

W ₂ C	E_{form}	Плотность состояний на уровне Ферми			γ	χ
		C 2p	W 5d	полная		
α	0.19	0.030	0.378	0.693	1.63	0.224
β	-0.02	0.038	0.386	0.736	1.73	0.238
γ	0.02	0.041	0.423	0.826	1.94	0.267
ε	-0.04	0.017(1); 0.037(2) 0.018(3)*	0.463	0.892	2.10	0.289

* Для трех типов неэквивалентных атомов (1–3) в структуре ε -W₂C.

Таблица 3. Параметры зонного спектра (ширины зон, в eV) для полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W₂C согласно FLAPW–GGA расчетам

W ₂ C	Тип зоны			
	общая ширина (C 2s – E_F)	зона C 2s	щель C 2s – C 2p + W 5d	валентная зона C 2p + W 5d (до E_F)
α	14.77	2.29	3.14	9.34
β	14.83	3.01	3.22	8.60
γ	14.72	2.88	3.28	8.56
ε	14.89	3.38	3.01	8.50

Фрагменты кристаллических решеток рассчитанных нами α -, β -, γ - и ε -модификаций W₂C представлены на рис. 2.

Расчеты зонной структуры всех модификаций W₂C проведены полнопотенциальным методом присоединен-

ных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k) [18] с обобщенной градиентной поправкой (GGA) обменно-корреляционного потенциала [19]. Использованы исходные атомные конфигурации: W – [Xe] (6s²5d⁴), C – [He] (2s²2p²). Радиусы атомных сфер вольфрама и углерода приняты равными 1.96 и 1.74 а.е. соответственно. Точность расчета полной энергии кристаллов (E_{tot}) при оптимизации геометрии систем была не хуже 0.001 mRy, число k точек в неприводимой части зоны Бриллюэна составляло около 100 — в зависимости от типа симметрии конкретной модификации. Плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [20].

3. Результаты и обсуждение

Результаты расчетов суммированы в табл. 1–3 и на рис. 3, 4. Как видно из данных табл. 1, оптимизированные структурные параметры всех модификаций W₂C, полученные в наших FLAPW–GGA вычислениях, разумно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [3]; расхождение не превышает 2.5%.

Одним из важнейших является вопрос о взаимосвязи типа распределений атомов углерода в неметаллической подрешетке субкарбида вольфрама и относительной стабильности разных модификаций W₂C. Проведенные FLAPW–GGA расчеты позволяют дать такого рода оценки. Для этого вычисляли энергии формирования субкарбидов W₂C (E_{form}) из простых реагентов (метал-

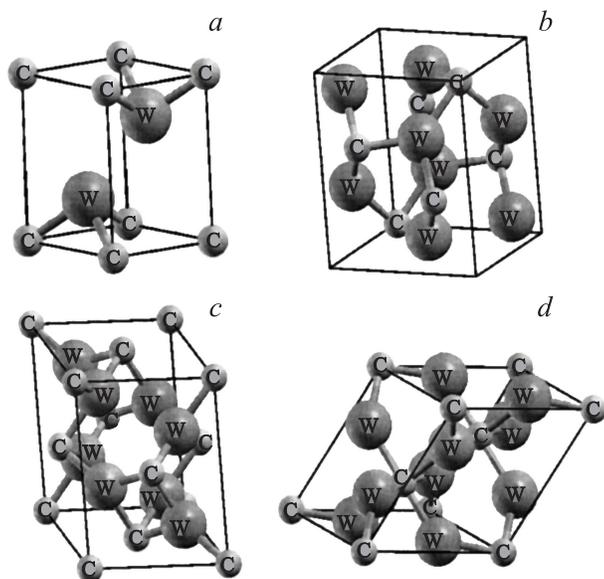


Рис. 2. Фрагменты кристаллических структур рассчитанных полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W₂C: α (a), β (b), γ (c) и ε (d).

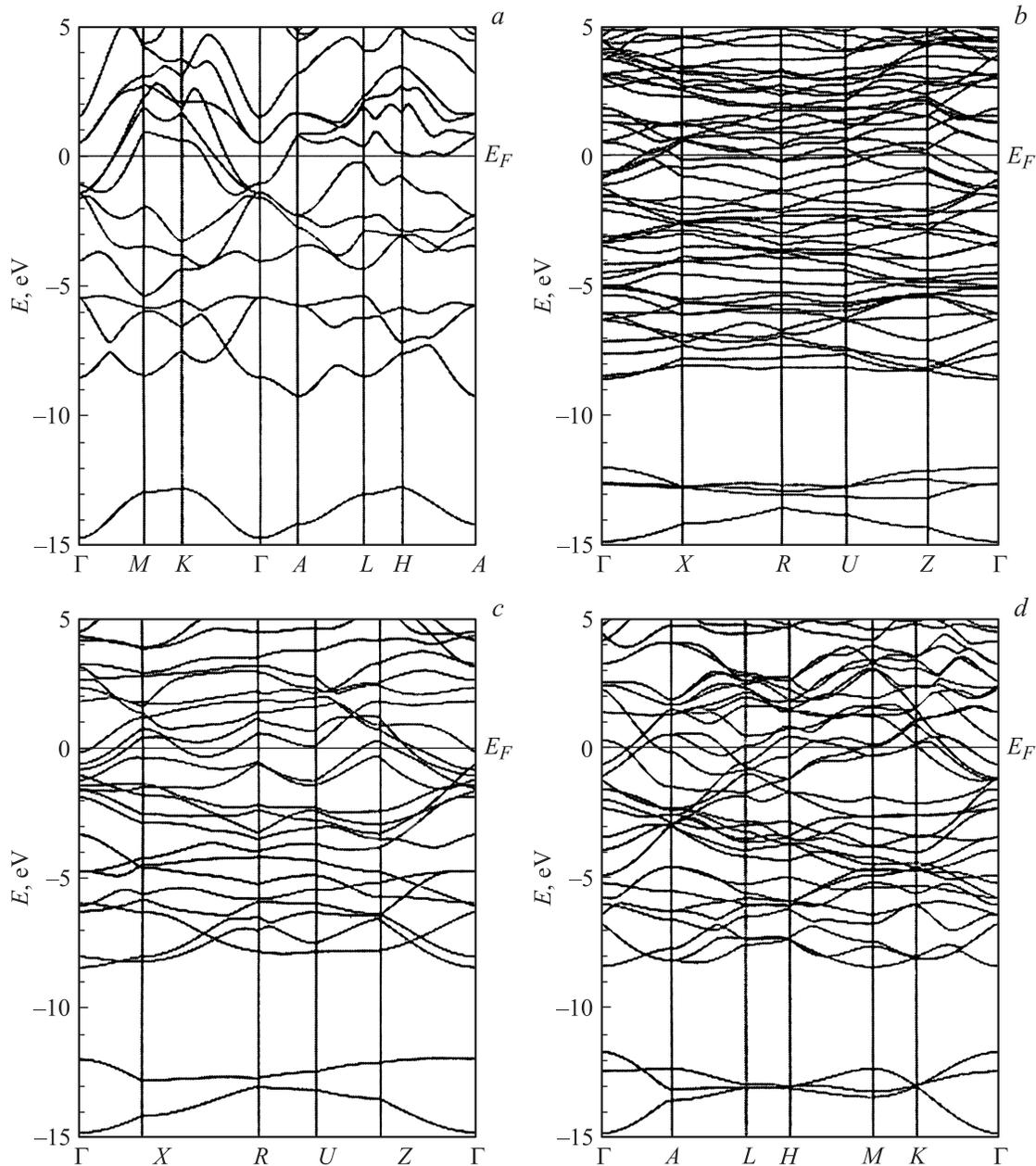


Рис. 3. Энергетические зоны полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C : α (a), β (b), γ (c) и ϵ (d).

лического ОЦК-вольфрама и углерода в форме графита (C^g) по формальным реакциям $2W + C^g \rightarrow W_2C$ как

$$E_{\text{form}}(W_2C) = E_{\text{tot}}(W_2C) - \{2E_{\text{tot}}(W) + E_{\text{tot}}(C^g)\},$$

где $E_{\text{tot}}(W_2C)$, $E_{\text{tot}}(W)$ и $E_{\text{tot}}(C^g)$ — полные энергии субкарбидов вольфрама, металлического вольфрама и графита, полученные в самосогласованных FLAPW–GGA расчетах. При таком подходе отрицательные величины E_{form} указывают на энергетическую выгоду образования субкарбида вольфрама относительно механической смеси исходных реагентов; наоборот, при $E_{\text{form}} > 0$ соответствующая модификация W_2C должна быть отнесена к нестабильным системам.

Как видно из полученных данных (табл. 2), двумя наиболее стабильными модификациями являются ϵ - W_2C и β - W_2C , энергии формирования которых (-0.04 и -0.02 eV/f.u. соответственно) близки по величине. Для α - W_2C $E_{\text{form}} = +0.19$ eV/f.u. и эта кристаллическая модификация неустойчива. Для неупорядоченного субкарбида вольфрама γ - W_2C $E_{\text{form}} \sim 0$, и, следовательно, этот субкарбид при низкой температуре является метастабильным. Действительно, согласно литературным данным [3], неупорядоченный карбид γ - W_2C термодинамически равновесен при температуре от ~ 2300 К вплоть до температуры плавления, а при температуре ниже 2000 – 2300 К γ - W_2C испытывает последовательные

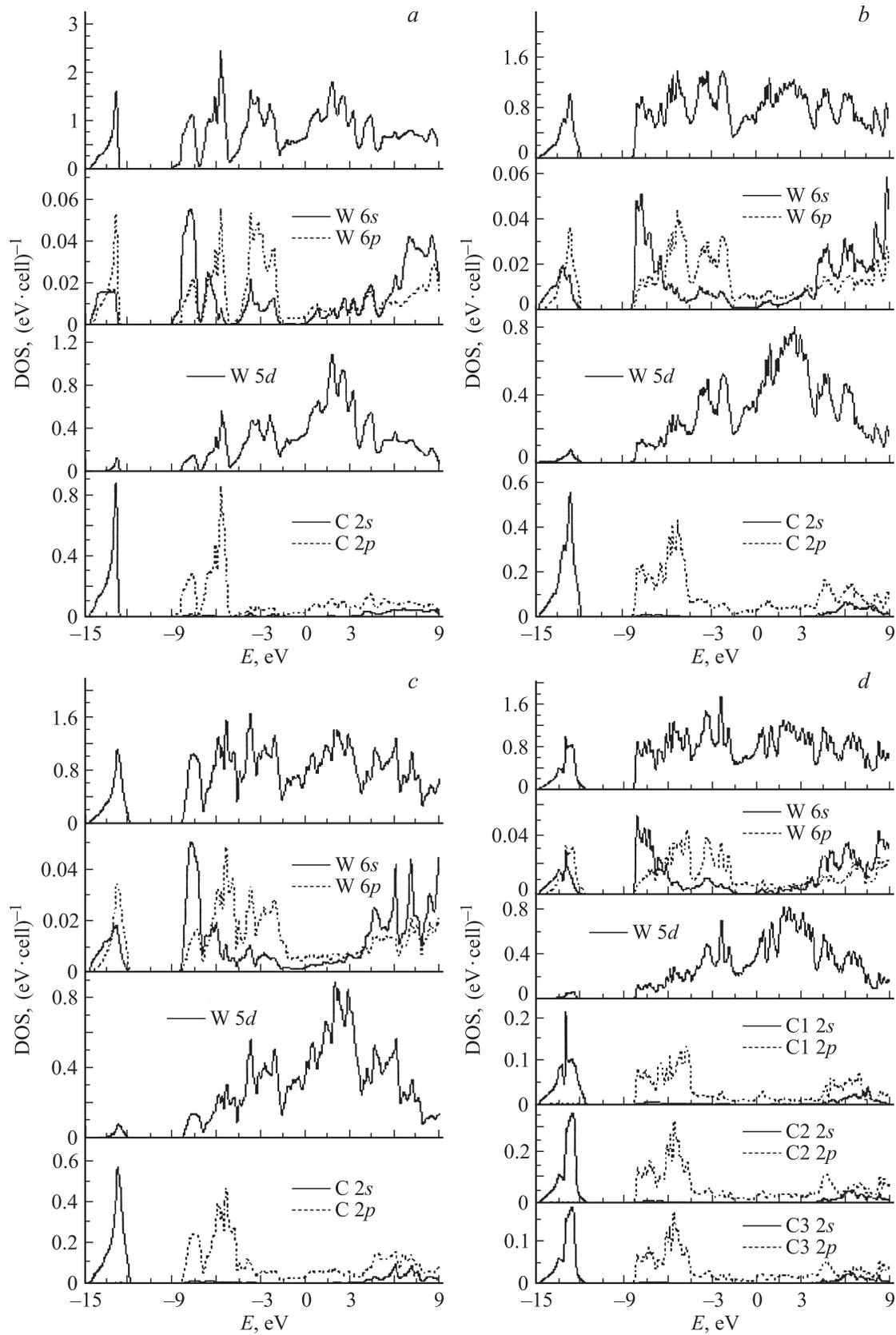


Рис. 4. Полные и парциальные плотности состояний полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама W_2C : α (a), β (b), γ (c) и ϵ (d).

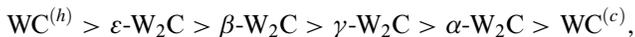
превращения беспорядок—порядок и порядок—порядок, образуя субкарбиды $\varepsilon-W_2C$ и $\beta-W_2C$.

Таким образом, по нашим оценкам наиболее энергетически выгодными являются модификации W_2C , отвечающие вариантам упорядочения атомов углерода и вакансий, которые реализуются: 1) в структуре $\varepsilon-W_2C$ (последовательное чередование неметаллических атомных плоскостей $(00z)$, когда каждая вакансия окружена шестью атомами углерода (или же каждый атом углерода — шестью вакансиями)); 2) в структуре $\beta-W_2C$ (равномерное, с вероятностью 1/2, распределение атомов углерода и вакансий во всех неметаллических атомных плоскостях $(00z)$). Максимально неустойчива кристаллическая структура $\alpha-W_2C$, включающая чередующиеся сетки атомов углерода и „сетки“ вакансий. Очевидно, для $\alpha-W_2C$ в равновесных условиях вполне вероятным будет процесс превращения по схеме $\alpha-W_2C \rightarrow W + WC$.

Для оценки возможностей таких превращений субкарбида вольфрама необходимо выяснить устойчивость его полиморфных модификаций относительно высшего карбида WC. Поэтому в рамках единого метода (FLAPW—GGA) мы также провели расчеты обеих (гексагональной и кубической) модификаций монокарбида вольфрама ($WC^{(h)}$ и $WC^{(c)}$) и по схеме реакции $W + C^g \rightarrow WC$ рассчитали энергии их формирования как

$$E_{\text{form}}(WC) = E_{\text{tot}}(WC) - \{E_{\text{tot}}(W) + E_{\text{tot}}(C^g)\}.$$

Согласно полученным данным, $WC^{(h)}$ является наиболее устойчивым карбидом вольфрама: $E_{\text{form}}(WC^{(h)}) = -0.339 \text{ eV/f.u.}$, тогда как кубическая модификация монокарбида ($E_{\text{form}}(WC^{(c)}) = +0.562 \text{ eV/f.u.}$) наиболее нестабильна. В целом, полученные результаты позволяют расположить полиморфные модификации карбидов вольфрама (по уменьшению их устойчивости — по отношению к смеси вольфрама и графита) в следующий ряд:



причем первые три карбида можно считать стабильными ($E_{\text{form}} < 0$), карбид $\gamma-W_2C$ — метастабильным ($E_{\text{form}} \sim 0$), тогда как $\alpha-W_2C$ и $WC^{(c)}$ оказываются нестабильными ($E_{\text{form}} > 0$). Следует учесть, что расчеты E_{form} выполнены при нулевых внешних давлениях и температуре ($P = T = 0$).

Обратимся к описанию электронных свойств α -, β -, γ - и ε -модификаций W_2C , зонные структуры которых представлены на рис. 3. Видно, что характерным элементом спектров всех модификаций W_2C является группа низкоэнергетических зон, расположенных в энергетическом интервале от -15 до -12 eV ниже уровня Ферми ($E_F = 0 \text{ eV}$), составленных в основном $2s$ -состояниями углерода. Эти квазиостовные $2s$ -зоны отделены от группы занятых зон, примыкающих к уровню Ферми, в составе которых доминируют $3p$ - и $5d$ -состояния.

Верхние занятые и нижние вакантные зоны образованы преимущественно вкладами $W 5d$ -состояний с незначительными примесями $3p$ -состояний. Уровень Ферми расположен в области $W 5d$ -подобных зон, определяя металлоподобные свойства всех модификаций W_2C .

Параметры электронного спектра α -, β -, γ и ε W_2C представлены в табл. 3, откуда видно, что тип упорядочения атомов углерода довольно слабо влияет на ширины отдельных полос их спектров. Так, общая ширина заполненной зоны (от нижнего края $3s$ -полосы до E_F) в зависимости от типа упорядочения атомов углерода меняется не более чем на 0.17 eV , ширина запрещенной щели (между $3s$ - и гибридной $3p$ — $W 5d$ -зонами) — не более чем на 0.27 eV .

Более детально электронные состояния α -, β -, γ - и ε -субкарбидов обсудим, учитывая их плотности состояний, рис. 4. Видно, что в область $3s$ -зон (в интервале от -15 до -12 eV ниже E_F) незначительный вклад вносят валентные s -, p -, d -состояния вольфрама. Общая гибридная p — d -полоса (расположенная в интервале от -9 eV до E_F) по своему составу отчетливо делится на две части: нижняя (от -9 до -4.5 eV) содержит преобладающие вклады $3p$ -состояний, ответственные за ковалентные p — d -связи W — C , тогда как верхняя часть (от -4.5 eV до E_F) включает в основном вклады $W 5d$ -состояний, организующие W — W -связи в металлической подрешетке W_2C .

Как отмечалось, для всех модификаций W_2C уровень Ферми пересекает $W 5d$ -подобные зоны, т.е. субкарбиды обладают металлической проводимостью. В табл. 2 приводятся величины полных и парциальных плотностей состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Видно, что максимальные вклады в $N(E_F)$ всех модификаций W_2C обеспечивают $W 5d$ -состояния. Для рассмотренных α -, β -, γ - и ε -субкарбидов тип распределения углеродных атомов оказывает заметное влияние на величины $N(E_F)$, различия между которыми достигают 30%. Максимальное значение $N(E_F)$ установлено для наиболее устойчивого $\varepsilon-W_2C$. В этой же таблице приведены результаты расчетов характеристик субкарбидов, непосредственно связанных с величиной $N(E_F)$, — коэффициентов низкотемпературной теплоемкости (γ , константы Зоммерфельда) и парамагнитной восприимчивости Паули χ — в модели свободных электронов: $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$. Видно, что оба параметра (γ и χ) уменьшаются в ряду $\varepsilon-W_2C > \gamma-W_2C > \beta-W_2C > \alpha-W_2C$.

4. Заключение

Впервые в рамках единого неэмпирического зонного метода FLAPW—GGA проведены систематические исследования электронного строения и ряда свойств всех известных полиморфных модификаций (α -, β -, γ и ε) низшего карбида вольфрама W_2C .

Установлено, что все модификации W_2C являются немагнитными металлами. Плотность состояний

на уровне Ферми, а также коэффициенты низкотемпературной теплоемкости и парамагнитная восприимчивость Паули субкарбидов уменьшаются в ряду $\varepsilon\text{-W}_2\text{C} > \gamma\text{-W}_2\text{C} > \beta\text{-W}_2\text{C} > \alpha\text{-W}_2\text{C}$.

Валентные спектры всех субкарбидов вольфрама подобны и содержат две разделенные запрещенной щелью группы $C\ 2s$ - и $C\ 2p\text{-}W\ 5d$ -зон; состояния последней ответственны за образование связей $C\text{-}W$ и $W\text{-}W$.

Выполненные оценки энергий формирования показали, что стабильность полиморфных модификаций субкарбидов вольфрама уменьшается в ряду $\varepsilon\text{-W}_2\text{C} > \beta\text{-W}_2\text{C} > \gamma\text{-W}_2\text{C} > \alpha\text{-W}_2\text{C}$, причем для двух последних ($\gamma\text{-W}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-W}_2\text{C}$) энергии формирования положительны, что указывает на нестабильность этих модификаций относительно механической смеси исходных реагентов (вольфрама и углерода).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 08-08-00034.

Список литературы

- [1] Дж. Гольдшмидт. Фазы внедрения. Мир, М. (1971). Т. 1.
- [2] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Наук. думка, Киев (1986).
- [3] А.С. Курлов, А.И. Гучев. Успехи химии **75**, 687 (2006).
- [4] А.Л. Ивановский, В.П. Жуков, В.А. Губанов. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Наука, М. (1990).
- [5] L.F. Mattheiss, D. Hamann. Phys. Rev. B **30**, 1731 (1984).
- [6] V.P. Zhukov, V.A. Gubanov. Solid State Commun. **56**, 51 (1985).
- [7] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, L.M. Cohen. Phys. Rev. B **38**, 9483 (1988).
- [8] D.L. Price, B.R. Cooper. Phys. Rev. B **39**, 4945 (1989).
- [9] M. Rajagopalan, P. Saigeetha, G. Kalpana, B. Palanivel. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1847 (1994).
- [10] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva. Mendeleev Commun. **1**, 10 (2001).
- [11] Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. ФТТ **43**, 469 (2001).
- [12] A. Klimpel, L.A. Dobrzanski, A. Lisiecki, D. Janicki. J. Mater. Process. Technol. **164**, 1068 (2005).
- [13] T. Li, Q. Li, J.Y.H. Fuh, P.C. Yu, C.C. Wu. Mater. Sci. Eng. A **430**, 113 (2006).
- [14] M.F. Morks, Y. Gao, N.F. Fahim, F.U. Yinquing. Mater. Lett. **60**, 1049 (2006).
- [15] Y. Ishikawa, H. Jinbo, H. Yamanaka. Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L 50 (2006).
- [16] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Письма в ЖЭТФ **85**, 34 (2007).
- [17] C.H. Liang, F.P. Tian, Z.B. Wei, Q. Xin, C. Li. Nanotechnology **14**, 955 (2003).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculation crystal properties. Tech. Univ. Wien, Wien (2001).
- [19] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3965 (1996).
- [20] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. Phys. Rev. B **49**, 16 223 (1994).