

## Влияние примесей бора, азота, кислорода на электронную структуру и деформационное поведение $Ti_3SiC_2$

© Н.И. Медведева

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2012 г.)

В рамках неэмпирического метода функционала электронной плотности изучено влияние примесей азота, кислорода и бора на параметры решетки, локальные искажения, стабильность и электронную структуру тройного силикокарбида  $Ti_3SiC_2$ . Проведено моделирование аксиального растяжения и установлено влияние примесей на деформационное поведение  $Ti_3SiC_2$ . Показано, что азот может способствовать упрочнению  $Ti_3SiC_2$ , а бор и кислород должны приводить к ламинатному расслоению.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-96015).

### 1. Введение

Силикокарбид  $Ti_3SiC_2$  характеризуется тугоплавкостью, стойкостью к агрессивным средам, пластичностью при высоких температурах, что позволяет отнести эту слоистую МАХ-фазу к новым перспективным композиционным материалам [1–3]. Это соединение демонстрирует свойства металлов (электрическая проводимость и теплопроводность у  $Ti_3SiC_2$  значительно выше, чем у металлического Ti) и керамики (хрупкопластичный переход в  $Ti_3SiC_2$  происходит при высокой температуре 1100°C) [1–11].

Необычные механические свойства  $Ti_3SiC_2$  обусловлены сложным механизмом деформации, где скольжение и ламинатный разрыв являются доминирующими. Микроскопический механизм хрупкого разрушения в  $Ti_3SiC_2$  исследовался в рамках неэмпирических методов [12–15]. Как известно,  $Ti_3SiC_2$  имеет гексагональную слоистую структуру из чередующихся плоских сеток атомов кремния и карбидных блоков [TiC]. Сравнение энергий разрыва и сдвига для различных базисных плоскостей показало, что расслаивание и планарные сдвиги в карбидных блоках являются маловероятными, а образование трещин и скольжение должны происходить между слоями атомов Ti и Si.

Установлено, что в отличие от металлов примеси легких атомов не оказывают большого влияния на движение дислокаций в  $Ti_3SiC_2$ . Такой эффект возможен в случае, когда примеси находятся в структурном блоке [TiC], а не являются примесями внедрения между гексагональными слоями атомов Ti и Si. Несмотря на большой интерес, механизм влияния легких примесей на кристаллическую структуру и электронное строение  $Ti_3SiC_2$  недостаточно исследован. Твердые растворы  $Ti_3SiCN$  и  $Ti_3SiCO$ , где атомы углерода частично замещаются азотом или кислородом, моделировались в работе [16], однако предпочтительные позиции легких примесей, а также их влияние на параметры решетки и деформационное поведение не были установлены.

В настоящей работе в рамках неэмпирического метода функционала электронной плотности изучено влияние примесей азота, бора и кислорода на параметры решетки, локальные искажения, стабильность и электронную структуру силикокарбида  $Ti_3SiC_2$ . Установлены предпочтительные позиции примесей. Исследовано влияние примесей на деформационное поведение  $Ti_3SiC_2$  посредством моделирования аксиального растяжения и анализа изменений длин связей в зависимости от величины деформации.

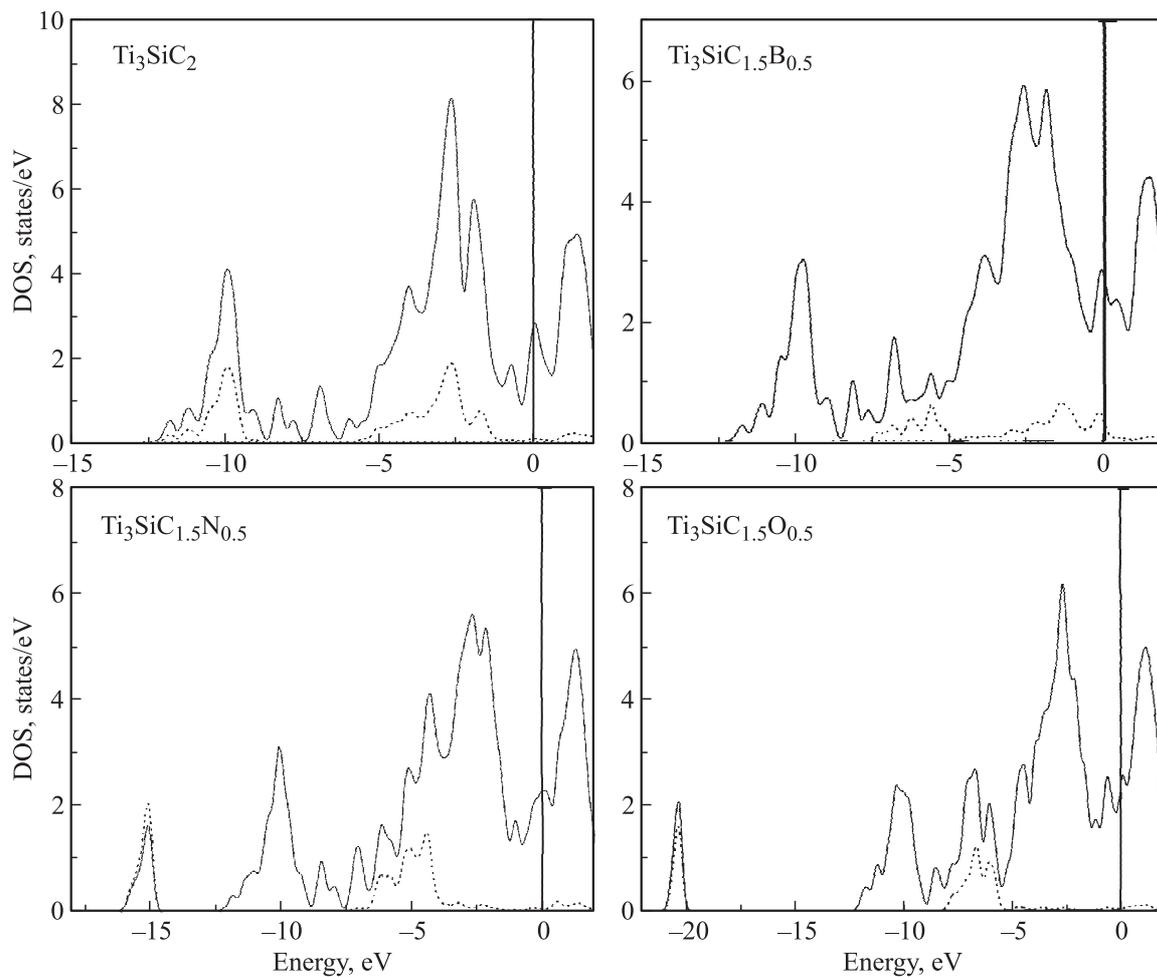
### 2. Модели и метод расчета

Как известно,  $Ti_3SiC_2$  имеет гексагональную слоистую структуру (пространственная группа  $P63/mmc$ ,  $Z = 2$ ) из чередующихся плоских сеток атомов кремния и блоков карбида титана, содержащих два слоя октаэдров  $STi_6$  [1–3]. Атомы титана занимают две структурно-неэквивалентные позиции Ti1 и Ti2. Атомы Ti2 связаны с атомами кремния и углерода, а атомы Ti1 локализованы в карбидных слоях, и структура  $Ti_3SiC_2$  рассматривается как последовательность гексагональных слоев  $-Si-Ti_2-C-Ti_1-C-Ti_2-Si-$ .

Расчеты  $Ti_3SiC_2$  выполнены методом проекционных присоединенных волн (projector augmented-wave — PAW) с использованием пакета Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [17,18] и обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного потенциала [19]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по  $10 \times 10 \times 6$   $k$ -точкам, кинетическая энергия обрезания выбрана равной 350 eV. Для расчета атомных и структурных релаксаций использован градиентный метод с условием сходимости по силам 0.01 eV/Å.

### 3. Результаты и обсуждение

Оптимизированные параметры решетки и координаты атомов в  $Ti_3SiC_2$   $a = 3.076$  Å,  $c/a = 5.7636$ ,



**Рис. 1.** Полные и парциальные (пунктирная линия — плотность состояний углерода, бора, азота или кислорода) плотности состояний для  $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{C}, \text{X})_2$ . Уровень Ферми соответствует нулевой энергии.

$z_{\text{Ti}} = 0.135$  и  $z_{\text{C}} = 0.067$  находятся в хорошем согласии с недавно полученными экспериментальными данными ( $a = 3.0575 \text{ \AA}$  и  $c/a = 5.7640$ ,  $z_{\text{Ti}} = 0.1355$  и  $z_{\text{C}} = 0.0722$  [20]). Расстояния между атомами титана и кремния ( $2.70 \text{ \AA}$ ) существенно больше, чем расстояния в карбидном блоке (расстояния Ti1–C и Ti2–C равны  $2.19$  и  $2.10 \text{ \AA}$  соответственно, см. таблицу), и легкие примеси могли бы внедряться в поры между гексагональными Ti- и Si-слоями. Для того чтобы определить предпочтительную позицию для примесей, были рассчитаны полные энергии фаз  $\text{Ti}_3\text{SiC}_{1.5}\text{X}_{0.5}$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{X}_{0.5}$  ( $X = \text{B}, \text{N}$  и  $\text{O}$ ), где примесный атом замещает углерод и межузельную позицию между слоями атомов Ti и Si соответственно. Сравнение этих двух позиций проведено с учетом разности полных энергий углерода и примеси. Расчет полных энергий углерода и бора выполнен для кристаллических структур графита и  $\alpha\text{-V}_{12}$ . Полная энергия O и N получена из расчетов молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , которые моделировались двумя атомами, расположенными в кубе с параметром решетки  $10 \text{ \AA}$ . Полученные оптимизированные значения межатомных расстояний ( $1.224$  и  $1.114 \text{ \AA}$  для  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  соответственно)

достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями длин связей ( $1.207$  и  $1.098 \text{ \AA}$ ) в этих молекулах. Расчеты на основе сопоставления полных энергий показали, что все примеси замещают углерод, а внедрение в поры между гексагональными слоями Ti и Si менее выгодно: на  $0.12$ ,  $0.08$  и  $0.29 \text{ eV}$  для N, O и B соответственно.

Установлено влияние примесей, замещающих углерод, на параметры решетки, локальные искажения и стабильность  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Примесь бора увеличивает, а азот уменьшает оба параметра гексагональной решетки; кислород вызывает уменьшение параметра  $a$  и увеличение параметра  $c$  (см. таблицу). Однако в случае примеси бора, несмотря на значительное увеличение параметров  $a$  и  $c$ , отношение  $c/a$  не меняется, а для  $\text{Ti}_3\text{SiC}_{1.5}\text{N}_{0.5}$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_{1.5}\text{O}_{0.5}$   $c/a$  возрастает, что свидетельствует об увеличении анизотропии химической связи. Расстояния Ti1–X и Ti2–X увеличиваются для  $X = \text{B}, \text{O}$ , а азот укорачивает их, при этом Ti2–Si-расстояние не меняется для  $\text{Ti}_3\text{SiC}_{1.5}\text{B}_{0.5}$  и уменьшается при наличии азота и кислорода. Следует отметить, что параметр  $a$  гексагональной решетки убывает в ряду  $\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{O}$ ,

Параметры решетки, межатомные расстояния, плотность на уровне Ферми и изменение энтальпии образования  $Ti_3Si(C, X)_2$

Параметр	$Ti_3SiC_2$	$Ti_3SiC_{1.5}B_{0.5}$	$Ti_3SiC_{1.5}N_{0.5}$	$Ti_3SiC_{1.5}O_{0.5}$
$a$ , Å	3.076	3.097	3.057	3.046
$c$ , Å	17.729	17.851	17.707	17.920
$c/a$	5.763	5.764	5.793	5.883
Ti2–Si, Å	2.70	2.70 (2.70)	2.70 (2.67)	2.70 (2.63)
Ti2–S, Å	2.10	2.16	2.09	2.17
Ti1–X, Å	2.19	2.26	2.17	2.23
$N(E_F)$ , state/eV	2.76	2.70	2.26	2.36
$\Delta H$ , eV/f.u.	0	+0.56	+0.01	+1.34

что отвечает изменению атомного радиуса примеси X (атомные радиусы равны 0.88, 0.77, 0.70 и 0.66 Å для B, C, N и O соответственно [21]).

Расчитанные плотности состояний (ПС) для  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3SiC_{1.5}O_{0.5}$ ,  $Ti_3SiC_{1.5}N_{0.5}$  и  $Ti_3SiC_{1.5}B_{0.5}$  (рис. 1) позволили установить изменения в электронной структуре при наличии примесей. Уровень Ферми  $E_F$  в  $Ti_3SiC_2$  расположен вблизи псевдощели между связывающими и антисвязывающими состояниями и попадает на пик состояний титана, как это было показано в предыдущих расчетах электронной структуры  $Ti_3SiC_2$  [16,22,23]. Плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  довольно высокая, что определяет металлический характер проводимости в  $Ti_3SiC_2$ . Вклад углерода в прифермиевской области незначителен, и величина  $N(E_F)$  определяется состояниями титана.

Уменьшение числа валентных электронов, обусловленное примесью бора, приводит к сдвигу  $E_F$  в область связывающих состояний, но не меняет значения  $N(E_F)$  из-за наличия связывающих  $2p$ -состояний бора вблизи уровня Ферми. Наблюдается уменьшение интенсивности пиков около  $-10$  и  $-2.5$  eV, обусловленных вкладами  $C2s$ - и  $C2p$ -состояний.

Увеличение числа электронов, обусловленное примесью азота, сдвигает  $E_F$  в область высоких энергий, но  $E_F$  остается в псевдощели, отделяющей связывающие и антисвязывающие состояния. В низкоэнергетической области ПС появляется новый пик при  $-15$  eV, обусловленный вкладом  $2s$ -состояний азота, увеличивается ПС вблизи  $-5$  eV за счет  $N2p$ -состояний. Плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  уменьшается за счет уменьшения вклада состояний титана, а вклад  $N2p$ -состояний в  $N(E_F)$  близок к нулю.

Дальнейшее увеличение числа электронов при частичном замещении углерода кислородом также сдвигает уровень Ферми в область высоких энергий. Пик  $2s$ -состояний кислорода расположен ниже  $-20$  eV, а  $O2p$ -состояния вносят вклад в полную ПС в области энергий от  $-8$  до  $-5$  eV, существенно увеличивая полную ПС в этом интервале. В интервале наибольших значений ПС (область выше  $-5$  eV до  $E_F$ ) вклад кислорода отсутствует.

Расчитанное изменение энтальпии образования показывает, что азот почти не влияет на стабильность этого силикокарбида, а частичное замещение углерода бором или кислородом резко понижает стабильность, что обусловлено существенным увеличением длин связей Ti1–(O, B) и Ti2–(O, B), которые вносят основной вклад в когезию образования (см. таблицу).

В предыдущих работах [14,15,23] были исследованы микроскопические характеристики процесса разрушения для различных кристаллографических плоскостей и предсказаны критические напряжения и предпочтительные плоскости разрыва для  $Ti_3SiC_2$ . Моделирование аксиального растяжения кристалла показало, что с ростом параметра решетки  $c$  расстояния Ti2–C (рис. 2) и Ti1–C (рис. 3) меняются незначительно, в то время как Ti2–Si-расстояние резко увеличивается (рис. 4). Для удлинения более 15% изменение длины связи Ti2–Si почти полностью соответствует деформации, т.е. эта связь способна аккумулировать большое напряжение

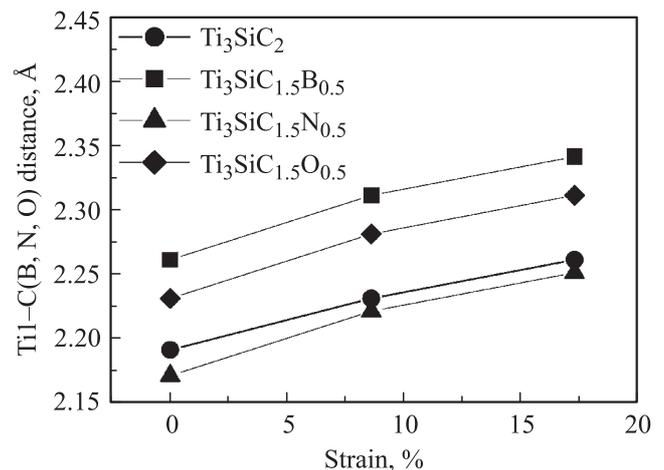


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний Ti1–X от величины аксиального растяжения в  $Ti_3Si(C, X)_2$ .

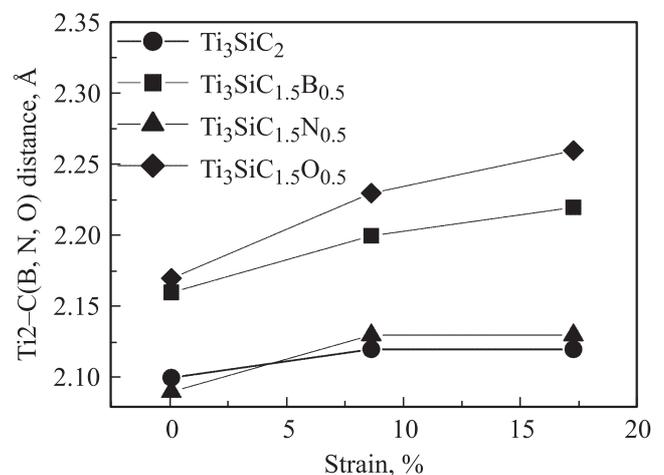
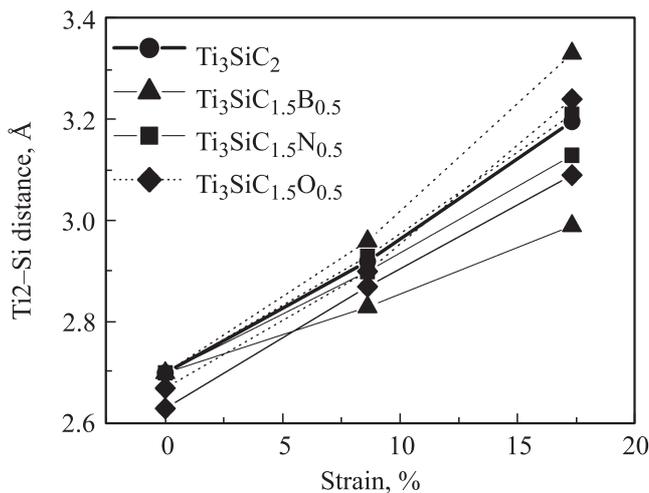


Рис. 3. Зависимость межплоскостных расстояний Ti2–X от величины аксиального растяжения в  $Ti_3Si(C, X)_2$ .



**Рис. 4.** Изменение межплоскостных расстояний Ti2–Si в  $Ti_3Si(C,X)_2$  в зависимости от величины аксиального растяжения. Сплошная линия соответствует ближайшей к примеси Ti2–Si-связи, пунктирная — удаленной от примеси Ti2–Si-связи.

при аксиальном растяжении, что объясняет механическую прочность  $Ti_3SiC_2$ .

При наличии примесей расстояния Ti2–(C, B, N, O) увеличиваются в меньшей степени (рис. 3), чем расстояния Ti1–(C, B, N, O) (рис. 2). При растяжении более 6% длина связей Ti2–(C, B, N) не меняется, а связь Ti1–(C, B, N) удлиняется. Примесь азота слабо влияет на изменение Ti1–X- и Ti2–X-расстояний, более существенные изменения обусловлены примесями бора и кислорода. Следует отметить резкое увеличение длины связи Ti2–O для больших деформаций.

Как и для чистой фазы, наибольшее удлинение в  $Ti_3Si(C,X)_2$  наблюдается для Ti2–Si связей (рис. 4), которые почти полностью аккумулируют напряжения при растяжении  $Ti_3SiC_2$ . В отсутствие аксиального растяжения примеси азота и кислорода уменьшают расстояние между ближайшими к примеси атомами Ti2 и Si, а бор не оказывает влияния на Ti2–Si-расстояния (см. таблицу). Однако при растяжении наблюдается анизотропия в изменении длин Ti2–Si-связей, ближайших к примеси и удаленных от примеси. В присутствии примесей ближайшие Ti2–Si связи меняются меньше, чем в  $Ti_3SiC_2$ , т.е. примеси способствуют упрочнению ближайших Ti2–Si-связей по отношению к растяжению. Однако, как видно из рис. 4, расстояния между атомами Ti2 и Si, удаленными от примесей бора и кислорода, возрастают быстрее, чем в  $Ti_3SiC_2$ . Таким образом, выполненные расчеты показывают, что примесь азота может способствовать упрочнению  $Ti_3SiC_2$ , а примесь бора будет приводить к ламинатному расслоению из-за существенного удлинения удаленных от бора Ti2–Si-связей. Возрастание расстояний между атомами Ti2 и O при аксиальном растяжении  $Ti_3Si(C,O)_2$  также может привести к образованию трещины.

## 4. Заключение

С использованием неэмпирического метода функционала электронной плотности исследовано влияние примесей азота, кислорода и бора на параметры решетки, локальные искажения, стабильность и электронную структуру  $Ti_3SiC_2$ . Показано, что все примеси замещают углерод в карбидном блоке и поэтому не влияют на движение дислокаций, которое происходит между гексагональными слоями титана и кремния. Установлено, что бор и кислород дестабилизируют  $Ti_3SiC_2$ , но возможно образование карбонитридных твердых растворов  $Ti_3SiC_2 - xN_x$  благодаря наличию ковалентных связей N–Ti–C. Проведено моделирование аксиального растяжения и установлено влияние примесей на деформационное поведение  $Ti_3SiC_2$ . Показано, что азот может способствовать упрочнению  $Ti_3SiC_2$ , а бор и кислород должны приводить к ламинатному расслоению.

## Список литературы

- [1] R. Pompuch, J. Lis, L. Stobievski, M. Tymkiewicz. J. Eur. Ceram. Soc. **5**, 283 (1989).
- [2] M.W. Barsoum. Prog. Solid State Chem. **28**, 201 (2000).
- [3] J.Y. Wang, Y.C. Zhou. Ann. Rev. Mater. Res. **39**, 415 (2009).
- [4] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. J. Amer. Ceram. Soc. **79**, 1953 (1996).
- [5] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M.W. Barsoum, S. Kalidindi. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 513 (1997).
- [6] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, A. Payzant, C.R. Hubbard. J. Phys. Chem. Solids **60**, 429 (1999).
- [7] M.W. Barsoum, T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugiah. Nature Mater. **2**, 107 (2003).
- [8] Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Zhang, H. Hashimoto, Adv. Eng. Mater. **6**, 980 (2004).
- [9] T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, M. Radovic, Z.M. Sun, T. El-Raghy. Acta Mater. **53**, 4963 (2005).
- [10] Z.M. Sun, Z.F. Zhang, H. Hashimoto, T. Abe. Mater. Trans. **43**, 432 (2002).
- [11] Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto. Mater. Lett. **57**, 1295 (2003).
- [12] C.M. Fang, R. Ahuja, O. Eriksson, S. Li, U. Jansson, O. Wilhelmsson, L. Hultman. Phys. Rev. B **74**, 054 106 (2006).
- [13] H.Z. Zhang, S.Q. Wang. Acta Mater. **55**, 4645 (2007).
- [14] N.I. Medvedeva, A.J. Freeman. Scripta Mater. **58**, 671 (2008).
- [15] Н.И. Медведева, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. ЖСХ **52**, 806 (2011).
- [16] N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, A.L. Ivanovskij, M.V. Kuznetsov, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **58**, 16 042 (1998).
- [17] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11 169 (1996).
- [18] G. Kresse, J. Hafner. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 8245 (1996).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [20] E.H. Kisi, A.A. Crossley, S. Myhra, M.W. Barsoum. J. Phys. Chem. Solids **59**, 1443 (1998).
- [21] C. Kittel. Introduction to solid state physics. 7th ed. Wiley, N.Y. (1996). P. 673.
- [22] Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. ЖНХ **43**, 462 (1998).
- [23] J.Y. Wang, Y.C. Zhou. Phys. Rev. B **69**, 144 108 (2004).