

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Першопринципне моделювання впливу домішок бору в карбіді
титану на електронну та атомну структуру**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Хмарського Олександра
Олександровича

Науковий керівник:
доцент кафедри фізики металів
Плющай Інна Вячеславівна

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №_____ від «___»_____2020р.

Завідувач кафедри

Макара В. А.

Київ – 2020

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу магістра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____ 2020 р.

АНОТАЦІЯ

Хмарський О.О. Першопринципне моделювання впливу домішок бору в карбіді титану на електронну та атомну структуру.

Кваліфікаційна робота магістра спеціальності 104 фізика та астрономія освітньої програми Фізика наноструктур в металах та кераміках – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів, – Київ – 2020.

Науковий керівник: доцент кафедри фізики металів Плющай Інна Вячеславівна

Методом функціоналу густини для надкомірок різних розмірів було проведено чисельне моделювання різних дефектів. Була розглянута надкомірка $Ti_{12}C_{12}$ та отримана густина електронних станів з розглядом ситуації заміщення атомів карбиду бором. Було виявлено, що поміщення двох або трьох атомів бору в положення заміщення атомів вуглецю або в положення занурення призводить до збільшення відстані між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ti на величину від 6 до 10,5%. Обраховані повні енергії надкомірок карбиду титану з різною кількістю та розташуванням домішкових атомів. Встановлено, що домішкові атоми бору не виявляють схильності до кластеризації. Нами було виявлено формування домішкової підзони атомів бору між локальними електронними спектрами титану. Розташування домішкових атомів впливає на ширину домішкової підзони.

Ключові слова: Метод функціоналу густини, Карбід Титану, атомна структура, електронна структура, дефекти

SUMMARY

Khmarskiy A.A. First-principle modeling of the effect of boron impurities in titanium carbide on electronic and atomic structure

Masters qualification work in the specialty 104 Physics and astronomy, educational program Physics of nanostructures in metals and ceramics – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal – Kyiv – 2020.

Research supervisor: Dr. of Physics and Mathematics, Associate Professor of the Department of Metal Physics, Inna V. Plyushchay

The numerical simulation of various defects was performed using the density functional method for supercells of different sizes. The Ti₁₂C₁₂ supercell was considered and the electron density was obtained for the boron carbide atom confusion situation. It has been found that placing two or three boron atoms in the carbon substitution or immersion position increases the distance between adjacent layers of tightly packed Ti atoms by 6 to 10.5%. The total energy of the titanium carbide super-cell with different amounts and location of impurity atoms is calculated. It is found that impurity boron atoms do not exhibit tendency to clusterization. We have discovered the formation of an impurity subzone of boron atoms between local electron spectra of the titanium. The location of impurity atoms affects the width of the impurity subzone.

Key words: *Density functional method, Titanium Carbide, atomic structure, electronic structure, defects*

Зміст

1. Вступ.....	5
2. Огляд Літератури.....	6
3. Методика Розрахунку.....	17
4. Програмний пакет Abinit.....	20
5. Результати.....	21
6. Висновки.....	29
7. Список літератури.....	30

Вступ

TiC і TiB₂ стали багатообіцяючими кандидатами на ріжучий інструмент, зносостійкі деталі, формування штампів та легких амурих деталей через багато бажаних властивостей, таких як висока твердість, низька щільність, висока температура плавлення, висока корозія стійкість, хороша стійкість до теплового удару та стабільність при високих температурах. Тим часом композити TiC-TiB₂ демонструють чудові високотемпературні показники, що робить їх також бажаними для повітряних силових установок та систем теплового захисту космічного транспортного засобу та реактора ядерного синтезу. Тому в останні роки було розроблено багато методів приготування композитів TiC-TiB₂ повної щільності, таких як спікання високого тиску із засобами для спікання або без них, реактивне спікання, реакційне гаряче пресування, агломерація без тиску, іскрового спікання плазми, тимчасової обробки пластичної фази, саморозмножуваного високотемпературного синтезу та синтезу горіння. Тому важливою задачею є дослідження особливостей електронної та атомної структури систем, що при цьому формуються, зокрема карбиду титану з домішками бору.

Огляд Літератури

Карбід титану (TiC) останнім часом привертає високу комерційну увагу, завдяки ряду бажаних властивостей. Це надзвичайно твердий, один із найтвердіших відомих карбідів металів . TiC демонструє відмінну теплову здатність стабільність і має дуже високу температуру плавлення приблизно 3100С. Крім того, цей матеріал проявляє відносно високу теплову і електричну провідність. Хороша теплопровідність призводить до низької температурні градієнти, що зменшує термічні напруги та розтріскування.

Крім того, цей матеріал має хорошу електропровідність, що робить його придатним для обробці електричним розрядом, що допомагає подолати проблему формування такого твердого матеріалу . TiC має нижчу щільності, що бажано для деталей, які вимагають легких матеріалів. Він також демонструє чудову хімічну стійкість, тому це зменшує тип хімічної взаємодії між ріжучим інструментом та деталлю що, як правило, викликає знос кратера

ТАБЛИЦЯ Об'ємні властивості при кімнатній температурі карбіду титану (невпорядкований стан) зі структурою FCC та склад близько 50 в% С

Параметр решітки (нм) 0,43
Щільність (г / см ³) 4,93
Температура плавлення (°C) 3067
Мікротвердість (ГПа) 28
Модуль молодого (GPa) 450
Теплопровідність (Wm ⁻¹ °C ⁻¹) 28.9
Коефіцієнт лінійного теплового розширення (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) 8.5
Електричний опір (мкм см) 100

Завдяки безлічі характеристик цього матеріалу, таких як дуже висока твердість, висока температура плавлення та відмінна термо- та хімічна стійкість, TiC є придатним матеріалом для багатьох комерційних застосувань, таких як абразивні матеріали, ріжучі інструменти, шліфувальні круги та

нарізні наконечники . Огляд найважливіших властивостей карбіду титану представлений у таблиці. Кераміка TiC використовується у всьому світі як високотемпературна кераміка у промисловості різальних інструментів у вигляді твердого металу або металокераміки . Насправді матеріали на основі TiC утворюють найважливішу групу ріжучих інструментів після карбіду вольфраму-кобальту , проводячи дифузійні бар'єри в механічній хімії та мікроелектронній промисловості, особливо як фаза затвердіння надплавів або посиленних частинок у композитах . ТЕРЦ-кераміку традиційно синтезували та виготовляли різними методами, такими як синтез карботермічного відновлення при підвищеній температурі, порошкова металургія, механічне легування, реакційно-силове спекання тощо . Однак більшість із цих методів призводять до проблем технологічного процесу та обладнання, забруднення продуктів і навіть високих температур.

Незважаючи на безліч переваг цього матеріалу, є деякі обмеження, які перешкоджають його застосуванню. Одне обмеження - це труднощі у виробництві. Більше того, цей матеріал потребує інтенсивної енергії та потребує дорогого високотемпературного обладнання для його виробництва. Наприклад, сучасні способи виробництва включають реакції, проведені при температурі, що значно перевищує температуру плавлення титану (1670 ° C). Ці високі температури виробничого процесу включають карботермальне відновлення діоксиду титану, карбюризацию титану нагріванням у парі відповідного вуглеводню та пряму реакцію титану з вуглецем.



Кераміка TiB₂ представляє інтерес для таких застосувань, як ріжучі інструменти, зносостійкі деталі, матеріали броні та матеріали електродів при плавленні металів, завдяки відмінним поєднанням властивостей, включаючи високу твердість, модуль пружності, краще співвідношення міцності та ваги, зносостійкість, хорошу теплову температуру та електропровідність. З точки зору стійкості до окислення, зразки TiB₂ демонструють кінетику параболічного окислення нижче 1000C в результаті утворення TiO₂ та B₂O₃

та кінетику лінійного окислення вище 1000С у присутності кристалічного TiO_2 та летючого B_2O_3 . TiB_2 - один із варіантів для застосування при високих температурах через його вогнетривкість та високу міцність при підвищених температурах. Зокрема, для кераміки TiB_2 характерне відмінне поєднання властивостей, включаючи високі значення температури плавлення, твердості, зносостійкості, електричної та теплопровідності, хорошу стійкість до повзучості та відмінну хімічну стійкість. Така унікальна комбінація властивостей робить TiB_2 кандидатом у ріжучий інструмент, бронестійкий та електродний матеріал тощо.

TiB_2 проявляє чудові механічні властивості з найменшою щільністю і відносно високим коефіцієнтом теплового розширення. Однак низька здатність до агломерації та відносно низька в'язкість моноліту TiB_2 обмежують його широке використання у багатьох інженерних сферах. TiB_2 плавиться при 3225С. Обидві фази TiB і TiB_2 мають вузький діапазон однорідності. TiB_2 існує в діапазоні стехіометрії 28,5-30 мас.% В. Характеристики високої температури плавлення і стійкості TiB_2 роблять його придатним для структурних застосувань високої температури. Важливими факторами, що керують складом боридів, є відношення розмірів атомів бору (В) до атомів металу (М), і взагалі співвідношення В: М змінюються від 1: 4 до 12: 1.

Збільшення кількості атомів В призводить до збільшення міцності зв'язку В-В і призводить до підвищення температури плавлення, твердості, міцності та хімічної стійкості. Міцність зв'язку М-В у диборидах залежить від ступеня локалізації електронів навколо атомів М. У металевих боридах є зовнішні конфігурації електронів, які сприяють міцному ковалентному зв'язку. Ущільнення монолітного TiB_2 також залежить від чистоти вихідних порошків. Кілька дослідників провели порівняльне дослідження здатності до агломерації порошків TiB_2 , отриманих за допомогою різних технологій обробки. Ханра повідомив, що максимум 97% теоретичної щільності можна досягти за допомогою порошків TiB_2 нанорозмірних матеріалів (отриманих методом SHS) після спікання при тиску при 1950 ° С протягом 30 хв. Така

висока щільність пояснюється більш дрібним розміром частинок і високою концентрацією дефектів порошоків TiB_2 , що утворюються. Він та його співробітники досліджували вплив гарячої температури пресування та час спікання при ущільненні, мікроструктурі та механічних властивостях кераміки TiB_2 . Байк і Бехер проаналізували згубний вплив забруднення киснем, яке потрапляє під час синтезу та / або подальшої переробки, на ущільнення TiB_2 . Вчені повідомили, що в матеріалах з анізотропним коефіцієнтом теплового розширення, наприклад TiB_2 , часто утворюються мікротріщини, знімаючи локалізовані залишкові напруги, що виникають під час охолодження від температури гарячого пресування. Такі напруження виникають насамперед через невідповідність теплового розширення між окремими зернами та анізотропного теплового коефіцієнта розширення.

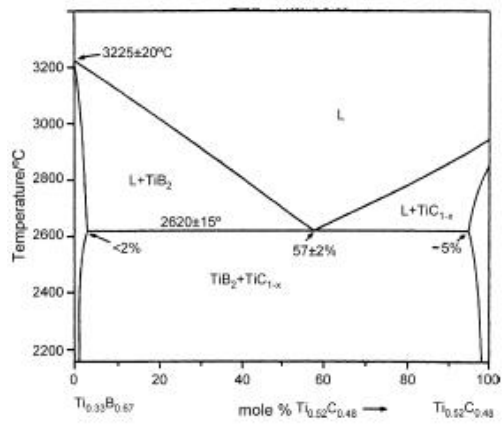
Кермети на основі TiB_2 зазвичай містять TiB_2 як основну фазу, пов'язану з неметалевою фазою (силіциди, карбіди) та металевою фазою (Co / Ni). Очікується, що ці матеріали будуть новим заміником нижчої щільності (мають потенційно більш високу твердість) для системи WC / Co. Що стосується хімічної стійкості, важливого чинника у високотемпературній обробці, TiB_2 є більш стійким у контакті з чистим залізом, ніж WC та Si_3N_4 . Отже, поведінка обробки або трибологічні властивості TiB_2 щодо сталевого столярного стола повинні бути

очікується, що буде краще, ніж у конкуруючої кераміки. Хімічна інертність при високих температурах і хороша електропровідність TiB_2 роблять його відмінним кандидатом для спеціальних електричних застосувань, наприклад, катоди, що використовуються в плавких або випаровуючих елементах алюмінію для установок вакуумного осадження металу. Важливою вимогою катодного матеріалу для осередків відновлення алюмінію є те, що матеріал змочується алюмінієм. TiB_2 - дуже привабливий матеріал для алюмінієвої промисловості через його легшу вологостійкість

розплавлений алюміній, низька розчинність у розплаві алюмінію та хороша електропровідність.

ТРИРІВНЕВА СИСТЕМА РІВНОВАГИ ТІ-В-С

Було проведено низку експериментальних досліджень тринарної системи титано-борної вуглецю після першої термодинамічної оцінки фазової діаграми Брюера та Харальдсена. Далі серія критичних оцінок, найважливіша з яких була проведена Душанеком та ін. який розраховував фазові рівноваги вище 1400 °С і до температури плавлення. Система Ті-В-С включає лише двійкові сполуки. Комбінація ТіС та ТіВ₂ термодинамічно стабільна до 2600 °С, де відбувається псевдобінарна евтектична реакція. В різних дослідженнях повідомлялося про співіснування ТіВ₂ і ТіС у діапазоні композицій. Це, звичайно, дуже важливе з точки зору властивостей, обробки та продуктивності композитів ТіВ₂-ТіС, і тому цілий ряд досліджень зосереджується на псевдобінарній секції ТіВ₂-ТіС. Однак існують деякі відмінності між різними дослідженнями щодо псевдоевтектичної температури та складу. Властивості композитного ТіС- ТіВ₂ критично залежать від бінарної системи Ті-С, оскільки евтектичний склад і температура залежать від зміни вмісту вуглецю в ТіС_{1-х}. Гусев, який розрахував псевдобінарний розділ для ТіС_{1.0}- ТіВ₂, повідомив, що практично немає розчинення ТіВ₂ в ТіС, тоді як Duschanek та співавт. що максимальна розчинність ТіВ₂ у ТіС становить 5 мол.% при температурі евтектики 2620 °С. З іншого боку, Гусев показав, що розчинність ТіВ₂ у ТіС_{0.8} становить 5,3 мол.%, Що вказує на важливість композиції карбіду за поведінкою розчинення. Відповідно до Гусева²⁹ розчинність ТіС_{1.0} та ТіС_{0.8} в ТіВ₂ розширюється відповідно до 2,7 та 3,2 мол.% Відповідно.



рис

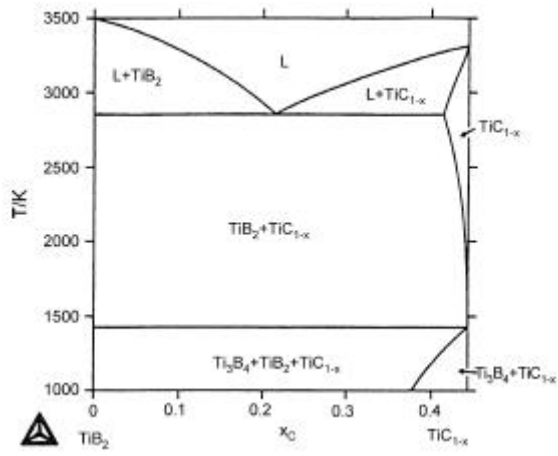


рис 3

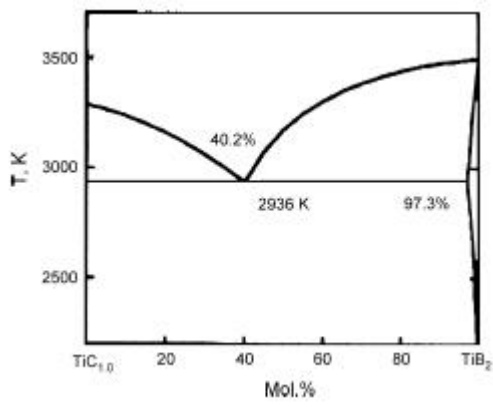


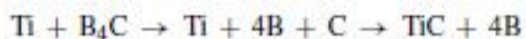
рис 2

СИНТЕЗ ТА ОБРОБКА ТiС-ТiВ₂.

Обробка

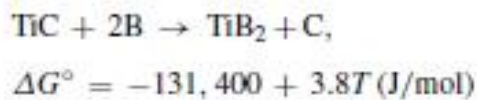
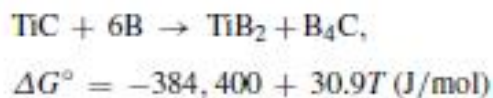
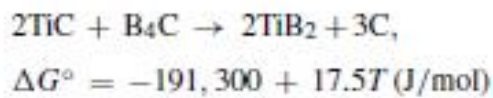
Керамічні матричні композити, як правило, готуються шляхом ущільнення механічно змішаних компонентних порошків. Оскільки температура плавлення TiB₂ і TiC надзвичайно висока, їх виготовлення до повної щільності вимагає тривалих витримок при високих температурах спікання або гарячого натискання. Ущільнення таких матеріалів стає ще більш складним через їх високу ступінь ковалентного з'єднання та низькі коефіцієнти самодифузії складових елементів. Високо температурні обробки негативно впливають на мікроструктуру за рахунок зростання зерна, а також призводять до високих витрат виробництва. Як наслідок, існує зростаюча потреба в більш практичному способі виготовлення частин TiB₂. Виготовлення порошку нанокompозиту TiB₂ / TiC за допомогою переробки м'якого фрезерування з використанням гігеренерій було повідомлено Лі та колегами. Автори зауважили, що м'яке фрезерування суміші порошків В4С та елементарних Ti в газовій атмосфері Ar при температурі навколишнього середовища, використовуючи кульки з твердосплавної сталі 5 мм, призвело до утворення TiC до утворення TiB₂, завдяки швидшій дифузії вуглецю відносно бору в титан. Повне утворення TiC та TiB₂ відбувалося через 5 годин фрезерування. Кінцевий продукт складався з нанорозмірних частинок Ti і мікромасштабних частинок TiB₂.

За словами Могилевського та співавт. від 0 до 4,5 год фрезерування, невелика кількість В4С розкладається на бор і вуглець і початкова реакція:



відбулась. Насправді всі піки В4С зникли через 2 години фрезерування. Це спостереження призвело Лі і співавт. до висновку, що В4С розпався на бор і вуглець до появи TiC (через 4 години фрезерування). Проте, як зазначають автори, основний пік В4С може бути екранований одним з піків титану. Дані XRD не надавали ніяких доказів елементарного бору та вуглецю. Обидва вони мають меншу атомну масу, ніж титан, і, якщо вони присутні, їх піки XRD, як

очікується, будуть набагато менш інтенсивними, ніж метали, і, можливо, вони були б екрановані титаном. Лі і др. Не розглядали можливість втрати вуглецю з V_4C для утворення інших карбідів бору, що містять вуглець, таких як B_13C_2 та ін як частина реакційного механізму. Хоча екв. (1) термодинамічно доцільно, у будь-якому аналізі також необхідно розглянути утворення TiB_2 . Це можна зробити, використовуючи хімічні термодинамічні дані, складені Кубащевським і Алкоком для вивчення стійкості TiC відносно TiB_2 , як представлено:



Дані щодо вільної енергії Гіббса для вищевказаних реакцій, що включають реагенти та продукти в їхньому стандартному стані, дозволяють припустити, що TiC при температурах, що зустрічаються в дослідженні, не буде стабільним у присутності бору або V_4C , оскільки замість цього утворюється TiB_2 . Проте, з мікроструктурних доказів, представлених Лі та інші. немає сумніву, що утворення TiC з V_4C (або з вуглецю в присутності бору) без утворення TiB_2 справді відбувається в ранній частині реакції.

Причиною цього спостереження, швидше за все, є кінетичні чинники. Також ті самі автори повідомили про синтез нанокompозитних порошків TiB_2 / TiN / Ti (C_xN_{1-x}) за допомогою кульової обробки високої енергії та подальшої термічної обробки. Через 30 годин фрезерування відбувається реакція $Ti + V_4C + VN + B$ (аморфна), і отримані суміші порошків складаються в основному з нанокристалічних TiN , TiC та TiB_2 , з деякими незмішними Ti

залишаються. Після подальшої термічної обробки при 1300 °С порошкообразний молот перетворювали на кінцевий продукт, який складався з нанорозмірних частинок TiB_2 і TiN / Ti (C_xN_{1-x}).

Властивості та застосування композитів TiC - TiB_2

TiB_2 та TiC є важливими матеріалами для високотемпературних застосувань через їх високу температуру плавлення, твердість, модуль пружності та електропровідність, а також відносно низький коефіцієнт теплового розширення. Передбачається, що сприятливий межфазний матч між TiB_2 і TiC сприятиме підвищенню рухливості атомів через інтерфейс, що призведе до значного посилення властивостей та, зокрема, до підвищення в'язкості руйнування.

Механічні властивості композитів TiC - TiB_2

Як повідомлялося, масивні композити TiC - TiB_2 представляють чудову зносостійкість при виробництві шляхом гарячого пресування або навіть безпрецедентного спікання евтектичних композицій при 1600-1700 °С. 6,28 композитах TiC - TiB_2 , підготовлених Holleck та ін. також показали відмінну зносостійкість та підвищену в'язкість руйнування. Очікується, що в'язкість матеріалу в зламі також покращиться завдяки хорошій межфазній когерентності, яка існує між TiC і TiB_2 . Велике значення мікро твердості ~ 25 ГПа вимірювалось Готманом та ін. у повністю щільних композиціях TiB_2 - TiC - Ni , виготовлених з сумішшю $W_4C + Ti + Ni$. Композит також демонстрував високу в'язкість руйнування $11MPa\sqrt{m}$ / 2, що свідчить про посилення ефекту тонкодисперсної Ni -фази. Твердість композиту TiB_2 -72 моль% TiC , одержаного за напрямками плаваючою зоною, затвердіння становило 23-26 ГПа. Твердість композитів зростає з збільшенням вмісту TiC , як показано на рис. 4. Розповсюдження тріщини в композиті відбувалося в змішаному трансгранулярному та межкристаллитном режимах. З'ясувалося, що композиції TiB_2 - TiC з більш високим вмістом TiB_2 мають трохи більш високу

в'язкість руйнування через межкристаллитний перелом.

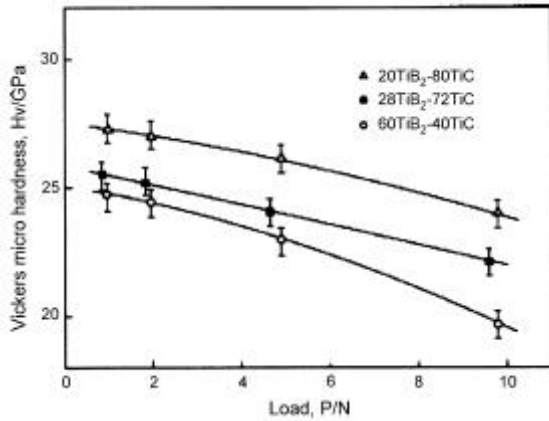


рис 4

Згадані механічні властивості стосуються мікрозмішуваних композитів, за винятком тих, що повідомляються Лі і співавт., які вимірюються на наноструктурованих композиціях TiC- TiB₂, отриманих шляхом синтезу польової активації під тиском від шаруватого молочного елементарного реагенту з високотемпературним шаром. Зокрема, автори повідомляють про сильну залежність композитних властивостей від часу фрезерування, як показано на рис 5 для щільності та твердості:

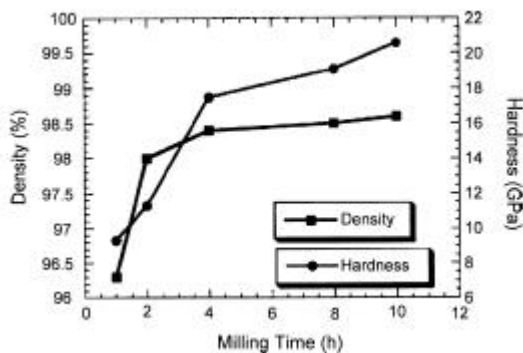


рис 5

Область застосування для композитів TiC- TiB₂

Відповідно до властивостей, про які йшлося в літературі, потенційні застосування композитів TiC TiB₂ представляють високотемпературні структурні компоненти в теплообмінниках та двигунах, двигун та космічний тепловий захист повітряних суден, зносостійкі деталі в різальних інструментах та формовочні штампи, неструктурні застосування, такі як настінна плитка в ядерних реакторах з термоядерного синтезу, катоди в камерах Hall-Heroult та агресивні елементи в устатках вакуумного осадження металів, а також

покриття для зносу та корозійностійких компонентів. Серед них один з найбільш перспективних потенційних застосувань - виготовлення ріжучих інструментів. Бродкін та співавт. провели порівняння композитів TiC- TiB₂ та комерційних матеріалів на основі абразивного коефіцієнта зношування (AWF), наданого Еванс та Маршалл для оцінки зносостійкості кераміки матеріали Коефіцієнт зносу може бути розрахований з перелому міцність (K_{Ic}), модуль Юнга (E) і твердість (H). Чим вище AWF, тим вище очікуваний опір керамічного матеріалу для абразивного зносу. Показані результати порівняння що коефіцієнт зносу композитів TiC- TiB₂, вироблених TRPP (AWF = 1,26) вигідно відрізняється від комерційного Al₂O₃-TiC (1.22) та SiAlON (1.21) ріжучого інструментального матеріалу. Добра зносостійкість матеріалу також підтверджена з даних отримані з випробувань на абразивну ерозію тими ж авторами було зафіксовано, що частота зносу на основі TRPP TiC-TiB₂ композити були порівнянними з SiAlON і WC-Co ріжучіми інструментальними матеріалами.

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ.

Метод функціоналу густини.

Чисельне моделювання різноманітних дефектів в твердих тілах проводилось в основному методом функціоналу густини для надкомірок різних розмірів. В 1964 році Хоенберг і Кон сформулювали основи методу функціоналу густини. Вони показали, що енергія основного стану системи взаємодіючих частинок є однозначним функціоналом розподілу густини цих частинок $\rho(r)$ а значить, $\rho(r)$ неявно визначає всі властивості основного стану взаємодіючих частинок. Дана методика і була взята за основу при виконанні даних розрахунків. Ця методика взята за основу в пакеті програм ABINIT яка використовувався як базова програма при розрахунках.

При розв'язку задач фізики твердого тіла, електронна структура матеріалу з урахуванням граничних умов може бути знайдена шляхом розв'язку рівняння Шредінгера,

$$H_{tot}\Phi = E_{tot}\Phi \quad (1)$$

в якому гамільтоніан H_{tot} описує всі взаємодії в системі. Хвильова функція Φ - розв'язок для системи описує стани всіх N електронів та M атомних ядер для повної енергії E_{tot} основного стану системи.

Розв'язок задачі може бути знайдений спочатку шляхом розділення впливу електронів та впливу іонів використовуючи наближення Борна-Опенгеймера. Загальний розв'язок рівняння Шредінгера може бути знайдений використовуючи наближення започатковане в роботах Хоенбергом, Коном та Шапом при якому загальна енергія системи виражається у вигляді функціоналу електронної густини $n(r)$:

$$n(r) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow E &= E[n(r)] = F(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \\ &= E_{kin}(n) + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \end{aligned} \quad (3)$$

Таким чином задача для багатоелектронної системи з $3N$ ступенями свободи зводиться до задачі з 3 ступенями свободи. Гамільтоніан для одного електрона \hat{H} описує електрон i який рухається в ефективному полі V_{eff} створюваному іншими електронами та ядрами.

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i$$

$$\left\{ -(\hbar^2/2m)\Delta + V_{eff}[n(r)] \right\} \phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (4)$$

де $V_{eff}[n(r)] = V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r)$

В рівняннях (4) $-\hbar^2\Delta/2m$ це оператор кінетичної енергії, V_H - потенціал Хартрі, V_{xc} - потенціал кореляційної взаємодії а V_{ext} - потенціал впливу ґратки з атомних ядер[16].

Розв'язок системи рівнянь (4) у вигляді системи хвильових функцій ϕ_i знаходиться шляхом мінімізації функціонал енергії (3). Для цього спочатку вибирається довільна початкова електронна густина n_{in} з якої конструюється початковий потенціал. Далі знаходяться власні функції для даного гамільтоніану і знаходиться нова електронна густина n_{out} . Ця густина береться як початкова густина для наступного ітераційного кроку. Процес повторюється доти поки різниця між двома густинами на певному кроці ітерації не починає задовольняти критерію збіжності. Розв'язок може бути записаний як розклад по набору плоских хвиль.

Якщо хвильова функція записується як сума плоских хвиль,

$$\phi_i = \sum_G C_{i,k+G} \exp(i(k+G)r) \quad (5)$$

система рівнянь (4) набуває форми :

$$\sum_{G'} H_{k+G,k+G'} C_{i,k+G'} = E_{i,k} C_{i,k+G} \quad (6)$$

з матричними елементами

$$H_{k+G,k+G'} = (\hbar^2/2m)|k+G|^2 \delta_{GG'} + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') + V_{ext}(G-G') \quad (7)$$

В даному вигляді матриця кінетичної енергії має діагональний вигляд а потенціали можуть застосовуючи перетворення Фурє у k -просторі. Система рівнянь (6,7) може бути розв'язана незалежно для кожної точки першої зони Бріллюена. Технічно це може бути зроблено шляхом діагоналізації цієї системи рівнянь. Кількість плоских хвиль у розкладі (5) визначається верхньою границею енергетичного інтервалу $E_{cut} = (\hbar^2 / 2m)|k + G_{cut}|^2$. Звичайно 100 хвиль в розрахунку на кожний атом розраховуваної системи забезпечують задовільну точність розрахунків.

Програмний пакет Abinit

Розрахунки проводились за допомогою програмного пакету Abinit. Пакет програм Abinit є одним з найбільш популярних та доступних інструментів для розрахунку електронного спектру, просторової структури та макроскопічних властивостей різних систем з використанням теорії функціоналу густини.

Abinit – це програмний пакет, який дозволяє знайти повну енергію, густину заряду та електронну структуру систем електронів та ядер (молекул, нанооб'єктів та періодичних структур). В основній програмі пакета Abinit реалізований підхід теорії функціоналу густини з можливістю обирати форму псевдопотенціалу, обмінно-кореляційного потенціалу та один з двох (на сьогоднішній день) наборів базисних функцій: плоских хвиль або приєднаних плоских хвиль. Крім того, за допомогою програмного пакета Abinit можна розв'язувати задачі оптимізації структури молекул, нанооб'єктів чи кристалів; проводити моделювання методом молекулярної динаміки з перших принципів; а також розраховувати деякі макроскопічні властивості досліджуваних об'єктів: динамічні, діелектричні, механічні, магнітні, термодинамічні та інші характеристики.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

За допомогою методу функціоналу густини в градієнтному наближенні і програмного пакета абинит ми провели першопринципний розрахунок впливу домішок бору в карбіті титану і побачили вплив цього на атомну структуру та електронні спектри.

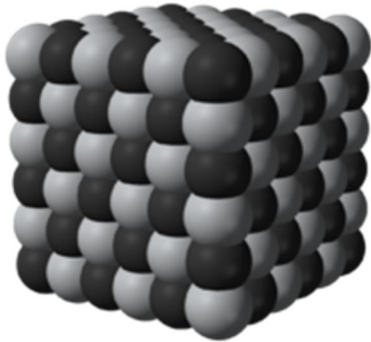


Рис.1

Карбід титану має структуру типу NaCl, що являє собою дві ГЦК гратки атомів Ti та C зсунуті одна відносно одної (рис.1). Відповідно в площинах типу (111) чергуються площини заповнені виключно атомами Ti чи C зі структурою щільно упакованих сфер. Ми вибрали надкомірку $Ti_{12}C_{12}$, що містить 24 атоми(рис2), по три площини типу (111) атомів Ti (щільна упаковка сфер типу А, В та С) та так само для атомів C; в кожній площині по 4 атома, для розрахунку електронного спектру карбіду титану з домішками бору.

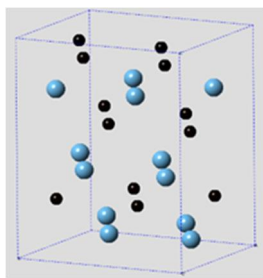


Рис.2

Обчислення впливу домішок бору на електронну та атомну структури TiC було проведено теорією функціоналу густини (DFT) у загальному градієнтному наближенні (GGA) за допомогою програмного пакету ABINIT. Числовий відпал атомних позицій здійснювали за алгоритмом прешопринципної молекулярної динаміки, описаним у роботі [23].

При числовому відпалі ми проводили релаксацію положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів.

Атоми бору були включені в надкомірку як в якості заміни атомів вуглецю, так і в проміжних положеннях, що відповідають положенням атомів бору в TiB_2 .

Рис 3

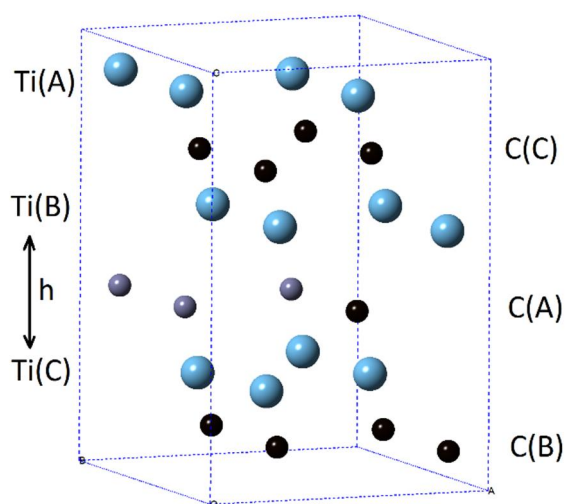
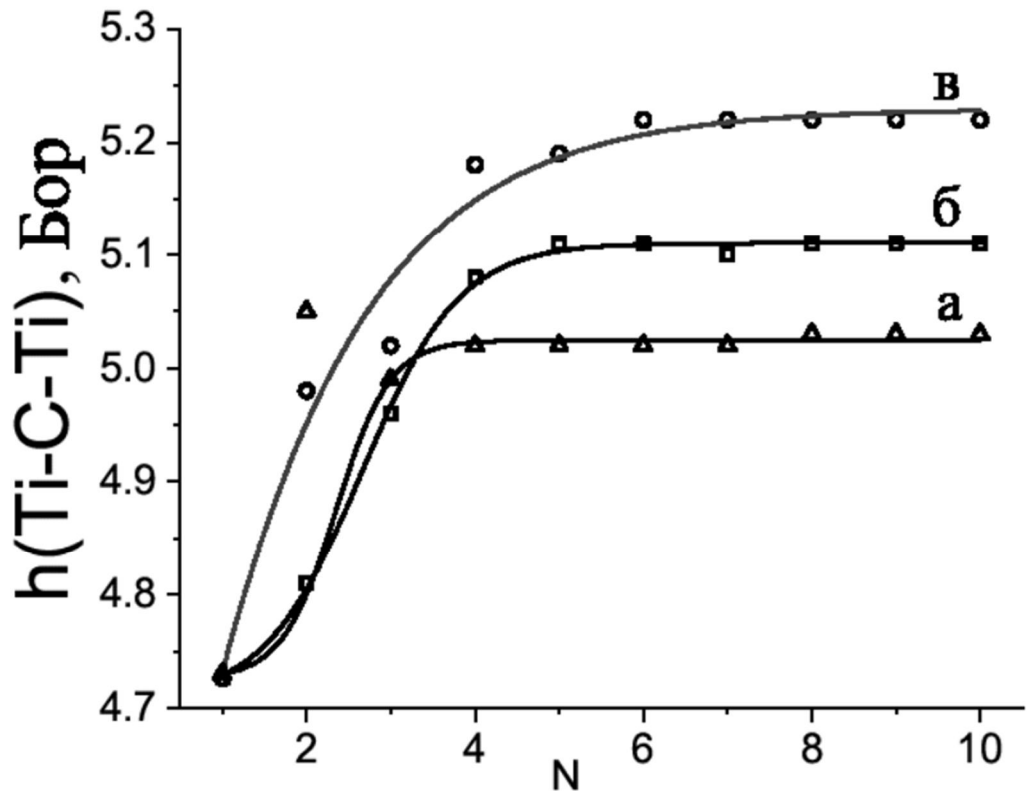


Рис 3 Надкомірка $Ti_{12}C_{12}$: три атоми бору знаходяться в положеннях заміщення.

Диборид титану також складається з шарів атомів титану з щільно упакованою сферичною структурою (наприклад, тип А), що чергуються з графітоподібними шарами атомів бору (позиції В і С). Відстань між шарами атомів титану більша в TiB_2 (6,07 бора), ніж у TiC (4,72 бора) приблизно на 28%. Після включення домішок атомів бору в надкомірку TiC для послаблення внутрішніх напруг чисельне відпал атомних позицій проводили відповідно до сил, обчислених за першими принципами.

Рис 4 Зміна відстані h (Ti-C-Ti) між площинами шарів атомів титану в надкомірці TiC при поміщенні в площину вуглецевих атомів між ними домішкових атомів бору.



На рис.4 представлено, як змінюється відстань h (Ti-C-Ti) між площинами шарів атомів титану в надкомірці TiC при поміщенні в площину вуглецевих атомів між ними: а - двох атомів бору в положенні заміщення вуглецю; б - трьох атомів бору в положення заміщення; в - двох атомів бору в положення заміщення вуглецю, а третій атом бору розміщувався в положенні занурення (що відповідає положенню атомів бору в TiV_2)

З рис.4 видно, що при проведенні десяти кроків числового відпалу (на рис.4 по осі абсцис представлений номер кроку відпалу) досягається рівноважна відстань між відповідними шарами атомів. У випадку, коли два домішкові атоми бору знаходяться в положенні заміщення вуглецю, відстань між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ti збільшується приблизно

на 6% (рис.3, а); три домішкові атоми бора у стані заміщення призводять до збільшення відповідної міжплощинної відстані приблизно на 8% (рис.3, б). Якщо ж один з трьох домішкових атомів бору знаходиться у положенні занурення, а два інші в стані заміщення, відстань між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ті збільшується на 10,5% (рис.3, в). Отриманий результат є цілком зрозумілим, оскільки ковалентний радіус атома бору більший за ковалентний радіус атома вуглецю, як це зазначалось вище.

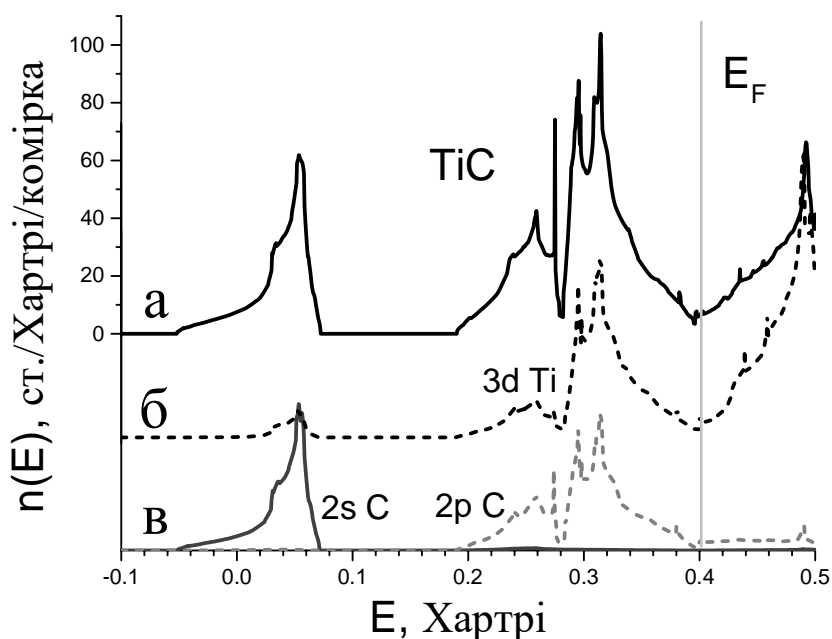


Рис 5. Густина електронних станів: а – карбіду титану TiC, б – локальний спектр 3d Ti, в – локальні спектри 2s C та 2p C. Вертикальною лінією позначено рівень Фермі.

На рис.5 представлена енергетична залежність густини електронних станів карбіду титану: а – повний спектр TiC; б – локальний спектр 3d Ti та в – локальні спектри 2s C та 2p C (локальні спектри зсунуті по осі ординат для зручності). Вертикальною лінією позначено рівень Фермі. Як показують наші розрахунки електронні стани поблизу рівня Фермі практично повністю складаються з 3d станів титану та 2p станів вуглецю.

На рис.6, 7 та 8 сірим контуром представлена енергетична залежність густини електронних станів надкомірки Ti12C12. Чорним кольором на рис.6 представлений електронний спектр надкомірки Ti12C10B2, в якій два атоми C

замінені на два атоми домішкового В. Два домішкових атоми В були нами розташовані так, що навколо атома В немає іншого атома В в першій координаційній сфері неметалевих атомів. Порівнюючи отримані електронні спектри з електронним спектром надкомірки $Ti_{12}C_{12}$ (сірим на рис.6) можна побачити, що між локальними електронними піками $2s$ та $2p$ станів вуглецю формується домішковий субпик електронних станів бору приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі. Також спостерігається незначне зростання густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі.

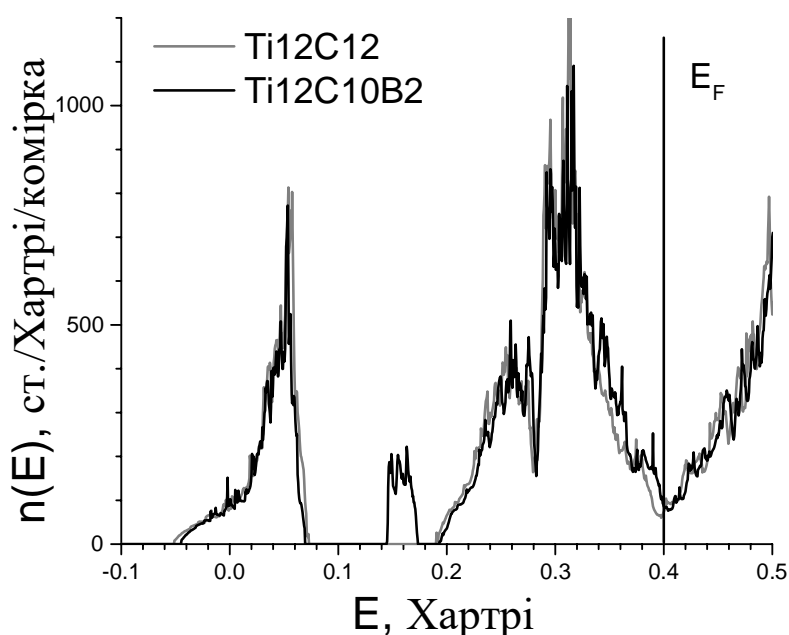


Рис.6 Густина електронних станів надкомірки $Ti_{12}C_{12}$ (сірим кольором) та $Ti_{12}C_{10}B_2$ (чорним): два атоми В заміщують атоми вуглецю в різних площинах так, що навколо атома В немає іншого атома В в першій координаційній сфері неметалевих атомів (випадок 0/12).

Щоб виявити схильності до кластеризації домішок бору в карбіді титану ми також провели розрахунки для надкомірок $Ti_{12}C_{10}B_2$, в яких домішкові атоми бору були розташовані так, що навколо атома В знаходиться один атом В в першій координаційній сфері неметалевих атомів (рис.7) та навколо атома В знаходяться два атоми В в першій координаційній сфері неметалевих

атомів (рис.8). Нами було досліджено три випадки розташування домішкових атомів бору: (0/12) - навколо домішки немає жодного домішкового атому бору з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис.6); (1/12) - навколо домішки В є один домішковий атом бору з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис.7); (2/12) - навколо домішки В є два домішкових атомів бору з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (рис.8). Відповідні енергії основного стану електронної підсистеми надкомірок були: (0/12) - $E_{total} = -7.84563894484508E+02$; (1/12) - $E_{total} = -7.84562271743063E+02$; (2/12) - $E_{total} = -7.84563274526870E+02$ Хартрі. Зміна енергії випадку (1/12) в порівнянні з випадком (0/12) становить +0.0016 Хартрі або +0.044 еВ. Тобто спостерігається програш по енергії. Зміна енергії випадку (2/12) в порівнянні з випадком (0/12) становить 0.0006 Хартрі або 0.017 еВ, тобто також програш по енергії але менший ніж в першому випадку. Таким чином проведене нами першопринципне моделювання не виявило схильності домішкових атомів бору в карбіді титану до кластеризації.

Проаналізувавши електронні спектри надкомірок $Ti_{12}C_{10}B_2$ для випадків (1/12) - рис.5 та (2/12) - рис. 8 то можна побачити, що в цілому спостерігаються ті самі особливості в порівнянні зі спектром карбиду титану: формується домішкова підзона електронних станів атомів бору приблизно на 0.24 Хартрі нижче за рівень Фермі та незначне збільшення густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі. Можна побачити, що різне координаційне розташування двох домішкових атомів бору (0/12, 1/12 та 2/12) впливає тільки на форму та напівширину домішкової підзони електронних станів атомів бору. Цілком очікувано, що чим більше домішкових атомів в першій координаційній сфері неметалевих атомів навколо домішки тим більша ширина вищезгаданої домішкової підзони: (0/12) – 0.028 Хартрі; (1/12) - 0.038 Хартрі та (2/12) - 0.041 Хартрі.

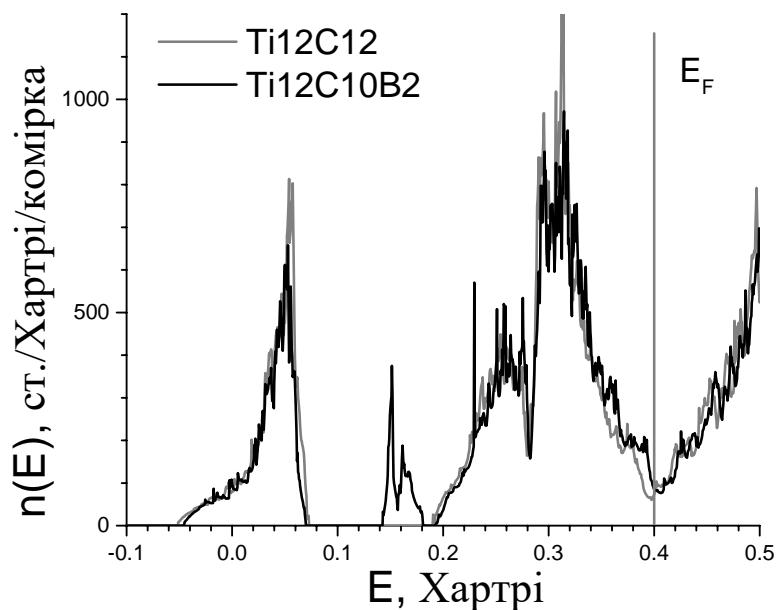


Рис.7 Густина електронних станів надкомірки $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$ (сірим кольором) та $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$ (чорним): два атоми В заміщують атоми вуглецю в різних площинах надкомірки так, що навколо атома В знаходиться один атом В з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (випадок 1/12).

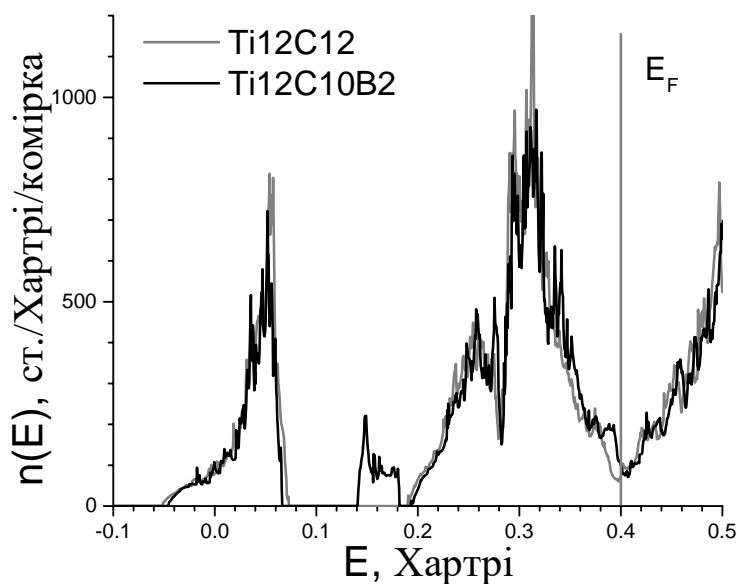


Рис.8 Густина електронних станів надкомірки $\text{Ti}_{12}\text{C}_{12}$ (сірим кольором) та $\text{Ti}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$ (чорним): два атоми В заміщують атоми вуглецю в одній

площині так, що навколо атома В 2 атоми В з 12 атомів першої координаційної сфери неметалевих атомів (випадок 2/12).

ВИСНОВКИ

1. Проведене першопринципне моделювання впливу домішок бору в карбіді титану на атомну структуру виявило, що поміщення двох або трьох атомів бору в положення заміщення атомів вуглецю або в положення занурення призводить до збільшення відстані між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ti на величину від 6 до 10,5%.

2. Проведене першопринципне моделювання впливу домішок бору в карбіді титану на електронні спектри виявило, що поміщення домішкових атомів бору в положення заміщення атомів вуглецю в надкомірці Ti12C12 призводить до формування домішкового субпіку електронних станів бору приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі; форма домішкового субпіку залежить від кількості та взаємного розташування домішкових атомів.

2. Аналіз енергії електронної пісистеми надкомірок Ti12C12, в яких домішкові атоми бору розміщувались випадковим чином, не виявив схильності домішок бору в карбіді титану до кластеризації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides (Eds. R. Freer) (Manchester, England: 1989) <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2101-6>
2. C.Cui, B.Hu, L.Zhao, S.Liu, Mater. Des., 32: 1684 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>
3. D. Vallauri, I.C.Adrian, A.Chrysanthou, Journal of the European Ceramic Society, 28: 1697 (2008); doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011
- 4.Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)
5. M. Born and J.R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Physik, 84:457, 1927.
6. Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)
7. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev, 140:A1133, 1965.
8. R. M. Martin. Electronic Structure. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.
9. J. Nocedal. Theory of algorithms for unconstrained optimization. Acta Num.,
10. Singh, M., Rai, K. N. and Upadhyaya, G. S., Sintered porous cermets based on TiB₂ and TiB₂-TiC-Mo₂C. Mater. Chem. Phys., 2001, 67, 226-233.
11. Sacks, M., Bozkurt, N. and Schieffele, G., Fabrication of mullite and mullitematrix composites by transient viscous sintering of composite powders. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(10), 2428-2437.
11. Henager Jr., C. H., Brimhall, J. L. and Hirth, J. P., Synthesis of a MoSi₂-SiC composite in-situ using a solid state displacement reaction. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Propr. Microstr., 1992, 155, 109-114.

12. Hyun, Y. C., Miyamoto, Y., Takano, Y., Koizumi, M. and Yamada, O., Fabrication of TiB₂-TiC ceramic composites by high pressure combustion sintering. In Proceedings of the First MRS International Meeting on Advanced Materials, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan (1988), vol. 5, Structural Ceramics Fracture Mechanics. Material Research Society, Pittsburgh, 1989, pp.119-124.
13. Lee, S. K., Kim, D. and Kim, C. K., Fabrication of TiC/TiB₂ composites by the directional reaction of titanium with boron carbide. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 4125-4130.
14. Gutmanas, E. Y. and Gotman, I., Reactive synthesis of ceramic matrix composites under pressure. *Ceram. Int.*, 2000, 26, 699-707.
15. Hong, F. and Lewis, M. H., Ceramic matrix composites via in-situ reaction sintering. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1993, 14, 699-706.
16. Li, W.-J., Tu, R. and Goto, T., Preparation of directionally solidified TiB₂-TiC eutectic composites by a floating zone method. *Mater. Lett.*, 2006, 60, 839-843.
17. Miracle, D. and Lipsitt, H., Mechanical properties of fine-grained substoichiometric TiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66(8), 592-596.
18. Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, U., Self propagating high temperature synthesis of hard materials. In Handbook of Ceramic Hard Materials, ed. R. Riedel. Wiley-VCH, New York, 2003, pp. 322-338.
19. Moore, J. J. and Feng, H. J., Combustion synthesis of advanced materials. Part I: Reaction parameters. *Progr. Mater. Sci.*, 1995, 39, 243-273.
20. Ouabdesselam, M. and Munir, Z. A., The sintering of combustionsynthesized titanium diboride. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 1799-1807.

21. Agrafiotis, C. C., Hlavacek, V. and Puszynski, J. A., Direct synthesis of composites and solid solutions by combustion reactions. *Combust. Sci. Technol.*, 1992, 88, 187–199.
22. Contreras, L., Turrillas, X., Vaughan, G. B. M., Kvick, A. and Rodriguez, M. A., Time-resolved XRD study of TiC–TiB₂ composites obtained by SHS. *Acta Mater.*, 2004, 52, 4783–4790.
23. І. В. Плющай, Т. Л. Цареградська, О. О. Каленик, О. І. Плющай, *Металофіз. Noveishie Tekhnol.*, 38№ 9, 1233 (2016).
24. Abinit [Online] Application, <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015] (2014).
25. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, S. Liu, *Mater. Des.* 32, 1684 (2011).