

І.В. ПЛЮЩАЙ,<sup>1</sup> Т.В. ГОРКАВЕНКО,<sup>1</sup> О.І. ПЛЮЩАЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська 64/13, Київ 01601; e-mail: inna.plyushchay@gmail.com,  
tvgorka@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
(Бул'в. Академіка Вернадського 36, Київ 03142)

## ВПЛИВ БОРУ НА СТРУКТУРНІ, ПРУЖНІ ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДУ ТИТАНУ<sup>1</sup>

УДК 539

*Методом функціонала густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT проведено дослідження структурних, пружних та електронних властивостей карбіду титану за наявності домішок бору. В результаті розрахунків повної енергії надкомірки TiC з домішками бору було показано, що атоми бору не виявляють схильності до кластеризації. Встановлено, що відбувається збільшення відстані між сусідніми площинами атомів титану за рахунок присутності домішкових атомів бору. Виконано аналіз електронних спектрів вибраної надкомірки з різною кількістю та при різних положеннях домішок. Встановлено, що завдяки наявності домішкових атомів бору формується домішковий субпік електронних станів бору приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі між локальними електронними спектрами 2s та 2p станів вуглецю. Різні координаційне розташування домішкових атомів бору впливає тільки на форму та напівширину домішкової підзони електронних станів бору безпосередньо під рівнем Фермі. Обчислені та проаналізовані значення модуля всебічного стиснення надкомірки карбіду титану із домішковими атомами бору.*

*Ключові слова:* карбід титану, домішка бору, атомна структура, пружні властивості, електронна структура.

### 1. Вступ

Проблема створення та виробництва надміцних матеріалів важлива для подальшого розвитку техніки та технології, тому розробка керамічно-матричних композитів має особливе значення, оскільки зазначені композити мають більш високу стійкість до руйнування в порівнянні з монолітною керамікою. Твердосплавні композити перехідних металів є гарними кандидатами для практичного застосування в екстремальних умовах завдяки відмінному поєднанню механічних та електри-

чних властивостей, а також високій корозійній та окислювальній стійкості при високих температурах. Зокрема, матеріали на основі бориду та карбіду титану мають високі фізико-механічні характеристики, такі як твердість, стійкість до корозії, модуль Юнга та високу температуру плавлення. Окрім того, останні дослідження показують, що металокераміки на основі композиту TiC-TiB<sub>2</sub> мають вищу твердість і хімічну стійкість при високих температурах і вважаються гарною альтер-

© І.В. ПЛЮЩАЙ, Т.В. ГОРКАВЕНКО,  
О.І. ПЛЮЩАЙ, 2020

<sup>1</sup> Ця стаття написана за матеріалами, що були представлені на XXIV Міжнародній Школі-семінарі імені Галини Пучковської "Спектроскопія молекул і кристалів" (25–30 серпня 2019 р., Одеса, Україна).

нативою для зносостійкого застосування метало-кераміки на основі WC [1-3].

Одним з найбільш ефективних способів створення гетерокераміки TiC-TiB<sub>2</sub> є реактивне гаряче пресування TiC-B<sub>4</sub>C. Отже, актуальною проблемою є розкриття атомних механізмів нуклеації дибориду титану TiB<sub>2</sub>, а також теоретичне вивчення особливостей електронних і пружних властивостей TiC з домішками бору.

## 2. Результати розрахунку та їх обговорення

### 2.1. Атомна структура

Дана робота присвячена першопринципному дослідженню впливу домішок бору на структурні, механічні та електронні властивості карбіду титану. Теоретичні розрахунки виконано методом функціонала густини [4] в узагальненому градієнтному наближенні [5], за допомогою пакета програм ABINIT [6].

Як відомо, карбід титану має структуру типу NaCl, яку також можна представити як дві ГЦК ґратки атомів титану та вуглецю, зсунуті одна відносно одної на півперіода ґратки вздовж будь-якого з ребер  $\langle 100 \rangle$ . Відповідно в площинах типу (111) чергуються шари, заповнені виключно атомами титану чи вуглецю зі структурою щільно упакованих сфер. Для з'ясування впливу домішок бору на властивості карбіду титану була побудована надкомірка з 24 атомів TiC таким чином, що в ній містилось по три площини типу (111) атомів титану (щільна упаковка сфер типу А, В, С) та так само для атомів вуглецю; в кожній площині по 4 атома. Отже, вихідна надкомірка була Ti12C12. Потім в дану надкомірку були поміщені атоми бору в положенні заміщення атомів вуглецю або в міжвузельні позиції, що відповідають положенню атомів бору в TiB<sub>2</sub>. Борид титану також складається з шарів атомів титану зі структурою щільно упакованих сфер (наприклад, типу А), що чергуються з графітоподібними шарами атомів бору (положення В та С). Відстань між шарами щільно упакованих атомів титану більша в TiB<sub>2</sub>, ніж в TiC приблизно на 28%. Після впровадження домішкових атомів бору в надкомірку Ti12C12 для релаксації внутрішніх напружень проводився числовий відпал положень атомів у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів.

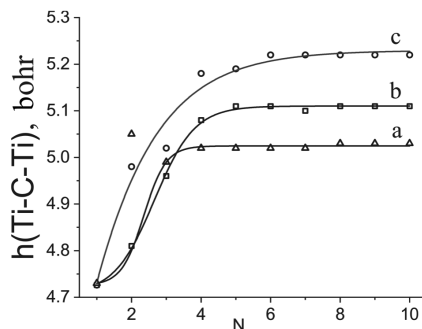


Рис. 1. Зміна відстані в надкомірці Ti12C12 між сусідніми площинами щільноупакованих шарів атомів Ti, коли: а – два атоми бору заміщують атоми вуглецю; б – три атоми бору заміщують атоми вуглецю; в – два атоми бору заміщують атоми вуглецю, а третій атом бору знаходиться в положенні занурення

На рис. 1 наведена зміна відстані в надкомірці TiC між сусідніми площинами щільноупакованих шарів атомів титану при поміщенні в шар вуглецевих атомів між ними: а – двох атомів бору в позиції заміщення атомів вуглецю; б – трьох атомів бору в позиції заміщення; в – двох атомів бору в позиції заміщення атомів вуглецю, а третій атом бору розміщувався в положенні занурення (що відповідає графітоподібному шару атомів бору в TiB<sub>2</sub>). Видно, що проведених десяти кроків числового відпалу (N – номер кроку відпалу) достатньо для отримання рівноважної відстані між відповідними шарами атомів. У випадку, коли два домішкові атоми бору знаходяться в стані заміщення атомів вуглецю, відстань між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ti збільшується приблизно на 6% (рис. 1, а); три домішкові атоми бору у стані заміщення призводять до збільшення відповідної міжплощинної відстані приблизно на 8% (рис. 1, б). Якщо один з трьох домішкових атомів бору знаходиться у міжвузельному положенні, а два інші в стані заміщення, відстань між сусідніми шарами щільноупакованих атомів Ti збільшується на 10,5% (рис. 1, в). Отриманий результат є цілком зрозумілим, оскільки ковалентний радіус атома бору більший за ковалентний радіус атома вуглецю. Таким чином, проведені першопринципні розрахунки дозволяють висунути припущення про механізм формування TiB<sub>2</sub> при гарячому пресуванні системи TiC-B<sub>4</sub>C. Атоми бору, які можуть бути захоплені вуглецевими вакансіями субстехіометричного карбіду титану TiC<sub>x</sub> при гаря-

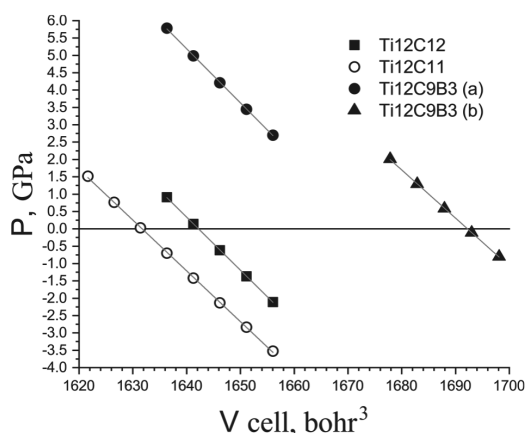


Рис. 2. Зміна тиску при всебічному стисненні/розтягу надкомірок Ti12C12, Ti12C11 та Ti12C9B3 (a – до відпау, b – після відпау)

чому пресуванні гетерокераміки TiC-TiV<sub>2</sub>, призводять до збільшення відстані між площинами типу (111) в TiC і таким чином збільшують ймовірність подальшого включення бору в ґратку TiC.

Також була досліджена поведінка домішкових атомів бору з точки зору виявлення схильності до кластеризації в карбіді титану. Для цього була проаналізована зміна повної енергії надкомірки Ti12C12 з різною кількістю та розташуванням домішок бору; тобто домішкові атоми розташовувались так, щоб була різна кількість сусідніх домішкових атомів в першій координаційній сфері неметалевих атомів. Проведений таким чином додатковий аналіз, так само як і результати робіт [7, 8], вказує на відсутність схильності домішкових атомів бору в карбіді титану до кластеризації.

## 2.2. Пружні властивості

Для визначення впливу домішок бору на пружні характеристики карбіді титану нами були проведені систематичні розрахунки електронної підсистеми надкомірок Ti12C12 з різною кількістю та розташуванням дефектів при їх ізотропному стисненні та розтягу. Як видно з рис. 2, розрахований з перших принципів тиск при цьому змінюється лінійно, що дає можливість визначити модуль всебічного стиснення за формулою  $B = -V(dP/dV)$ . Відомо [9], що карбід титану, як правило, існує в субстехіометричній формі TiC<sub>x</sub> – з деякою концентрацією вуглецевих вакансій; так, в одній з піонерських робіт по дослідженню механічних вла-

стивостей карбіді титану [10] досліджувався субстехіометричний TiC<sub>0,91</sub>. Таким чином, порівнювати з експериментом слід саме субстехіометричний TiC<sub>x</sub>, тому початково [11] ми дослідили поведінку надкомірок Ti12C12 та Ti12C11, що відповідають TiC та субстехіометричному TiC<sub>0,92</sub>. За лінійною апроксимацією залежності тиску від об'єму надкомірок (рис. 2) були отримані такі значення модуля всебічного стиснення  $B$ :  $(251 \pm 1)$  та  $(238 \pm 1)$  ГПа для надкомірок Ti12C12 та Ti12C11 відповідно. Отримані результати добре узгоджуються з наявними результатами експериментальних вимірювань, починаючи з піонерського експериментального дослідження пружних властивостей карбіді титану TiC<sub>0,91</sub> [10], в якій було отримано значення модуля всебічного стиснення 242 ГПа; та закінчуючи даними електронних баз властивостей керамічних матеріалів, в яких наводяться пружні модулі в проміжку значень: 234–241 ГПа.

Існує думка [12], що при отриманні металокерамічних композитів системи TiC-TiV<sub>2</sub> методом гарячого пресування суміші TiC-V<sub>4</sub>C відбувається дифузія атомів бору як у позиції вакансій, так і у позиції заміщення атомів вуглецю. Відповідно, ми провели систематичне першопринципне моделювання стану вищезазначеної надкомірки Ti12C12 з різним вмістом та розташуванням домішок бору. Як приклад на рис. 2 наведена залежність тиску від об'єму надкомірки Ti12C9B3, в якій всі три домішкові атоми бору знаходяться в позиції заміщення атомів вуглецю в одній площині. Як видно з рис. 2 (Ti12C9B3 (a)), заміщення атомів вуглецю атомами бору з більшим ковалентним радіусом без проведення відпау призводить до значного зростання тиску. Лінійна апроксимація цієї прямої дає значення модуля всебічного стиснення  $(261 \pm 2)$  ГПа, що не є надійним результатом, оскільки напруження в такій невідпаленій надкомірці не є ізотропними. Після проведення числового відпау положень атомів та розмірів надкомірки (Ti12C9B3 (b)), ми цілком очікувано спостерігали збільшення питомого об'єму (рис. 2) та отримали значення модуля всебічного стиснення  $(240 \pm 2)$  ГПа. Отримане значення фактично співпадає з обговореним вище значенням модуля всебічного стиснення субстехіометричного карбіді титану TiC<sub>0,92</sub> (яке, як вже зазначалось, добре корелює з експериментально спостережуваними значеннями модуля всебічного стиснення з різних дже-

рел). Останнє дозволяє висунути припущення про незначний вплив домішок бору на пружні характеристики карбіду титану, принаймні в дослідженій нами області концентрацій домішкових атомів.

### 2.3. Електронна структура

В даній роботі для дослідження впливу домішкових атомів бору на електронні властивості карбіду титану були розраховані повні енергії та побудовані спектри густини електронних станів надкомірок Ti12C12 з різною кількістю та розташуванням домішкових атомів бору.

Проаналізуємо спочатку електронну структуру карбіду титану. Енергетична залежність густини електронних станів карбіду титану наведена на рис. 3: повний спектр карбіду титану (a), а також локальні спектри 3d Ti (b), 2s C та 2p C (c), які зсунуті по осі ординат для зручності. Рівень Фермі позначено вертикальною лінією. Як показують наші розрахунки, що наочно видно на рис. 3, електронні стани поблизу рівня Фермі практично повністю складаються з 3d станів титану та 2p станів вуглецю.

Як відомо, карбід титану одночасно має металевий, іонний та ковалентний характер зв'язку, що і призводить до такого цікавого поєднання фізичних та хімічних властивостей. В наших розрахунках ми отримали підтвердження наявності всіх трьох внесків у зв'язок. Ненульова густина електронних станів на рівні Фермі, що формується приблизно однаковими внесками 3d станів Ti та 2p станів C, визначає металевий внесок у зв'язок. Присутність іонного характеру зв'язку підтверджується значним перенесенням електронної густини (більше ніж 1 електрон на атом) від Ti до C, в межах нашого методу розрахунку неможливо оцінити ступінь перенесення заряду більш точно. Але, як видно з представлених на рис. 3 спектрів, домінуючим фактором, що визначає картину електронних піків поблизу рівня Фермі, є формування сильного ковалентного зв'язку між гібридизованими Ti3d-C2p орбіталями, який і визначає високу стійкість, міцність та твердість карбіду титану.

Впроваджуючи домішкові атоми бору в надкомірку карбіду титану, а також змінюючи кількість, розташування та число сусідніх домішок в першій координаційній сфері неметалевих атомів, ми розраховували та проаналізували зміни електронної

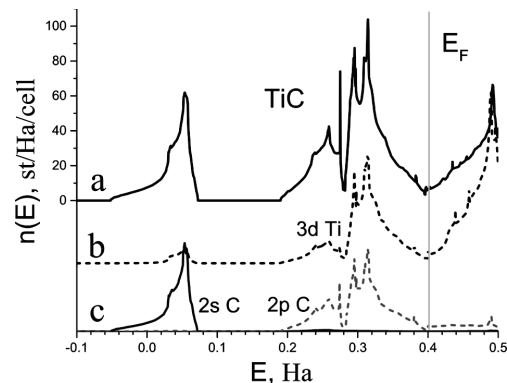


Рис. 3. Густина електронних станів: a – карбіду титану, b – локальний спектр 3d Ti, c – локальні спектри 2s C та 2p C

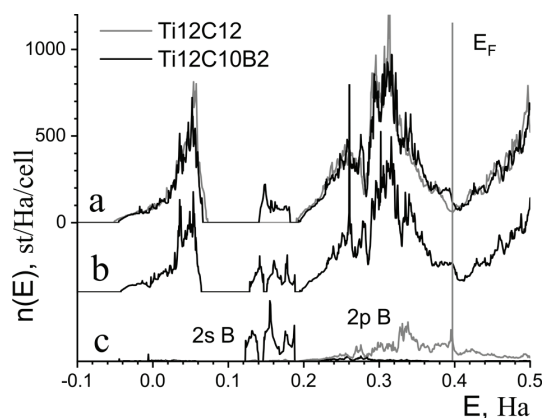


Рис. 4. Густина електронних станів: a – надкомірки Ti12C10B2 (чорним кольором) та Ti12C12 (сірим кольором), b – надкомірки Ti12C9B3, c – локальні спектри 2s B та 2p B надкомірки Ti12C9B3

структури. Детальний опис всіх можливих випадків розташування домішкових атомів та їх координаційного оточення міститься в [7, 8].

На рис. 4, a в якості прикладу ми наводимо енергетичну залежність густини електронних станів надкомірки Ti12C9B2, в якій два домішкові атоми бору знаходяться в стані заміщення вуглецю. Також на цьому самому рисунку для зручності проведення аналізу наведено енергетичну залежність густини електронних станів надкомірки Ti12C12 сірим кольором. Завдяки наявності домішкових атомів бору формується домішкова підзона електронних станів бору приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі між локальними електронними спектрами 2s та 2p станів вуглецю. Та-

кож спостерігається незначне збільшення густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі. Різке координаційне розташування домішкових атомів бору впливає тільки на форму та напівширину домішкової підзони електронних станів атомів бору. Так, на рис. 4, *b* наведений електронний спектр надкомірки Ti<sub>12</sub>C<sub>9</sub>B<sub>3</sub>, в якій всі три атоми бору розміщувалися в позиції заміщення атомів вуглецю так, щоб домішкові атоми розташовувалися максимально компактно. Відповідно вищезгадана домішкова підзона має найбільшу ширину та деяку внутрішню структуру. Аналіз локальних парціальних спектрів домішкових атомів бору (рис. 4, *c*) виявив, що домішкова підзона формується 2*s*-станами В, а збільшення густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі відбувається за рахунок 2*p*-станів В. В цілому локальний спектр атома бору в стані заміщення атома вуглецю подібний до локального спектра атома вуглецю в карбіді титану (рис. 3, *b*), але зсунутий в бік більших енергій. Останнє є повністю зрозумілим, оскільки бор має менший заряд ядра.

### 3. Висновки

В ході проведеного систематичного дослідження впливу домішок бору на атомні, пружні та електронні властивості карбиду титану було встановлено, що завдяки присутності домішкових атомів бору відбувається збільшення відстані між сусідніми площинами атомів титану, при цьому це зростання більше в тому випадку, коли хоча б один домішковий атом бору знаходиться у міжвузловому положенні. Також було помічено, що домішкові атоми бору не виявляють схильності до кластеризації в карбіді титану.

Проведені першопринципні розрахунки модулів всебічного стиснення карбиду титану з домішковими атомами бору виявили, що домішки бору в дослідженій нами області концентрацій чинять незначний вплив на пружні характеристики карбиду титану.

Виконано аналіз електронних спектрів надкомірки карбиду титану з різною кількістю та положенням домішок. Встановлено, що завдяки наявності домішкових атомів бору формується домішковий субпік електронних станів бору приблизно на 0,24 Хартрі нижче за рівень Фермі між локальними електронними спектрами 2*s* та 2*p* станів вуглецю,

а також спостерігається незначне зростання густини електронних станів безпосередньо під рівнем Фермі. Форма та напівширина домішкової підзони залежить від кількості та координаційного розташування домішкових атомів бору.

1. *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. Edited by R. Freer (Springer, 1989).
2. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, S. Liu. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Mater. Design* **32**, 1684 (2011).
3. D. Vallauri, I.C. Adrian, A. Chrysanthou. TiC–TiB<sub>2</sub> composites: A review of phase relationships, processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1697 (2008).
4. X. Gonze, B. Amadond, P.-M. Anglade *et al.* ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Comput. Phys. Com.* **180**, 2582 (2009).
5. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
6. ABINIT [http://www.abinit.org].
7. T.V. Gorkavenko, I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay. Ab initio modeling of boron impurities influence on electronic structure of titanium carbide. *J. Nano-Electron. Phys.* **10**, 06018 (2018).
8. I.V. Plyushchay, T.V. Gorkavenko, O.I. Plyushchay. Ab initio modeling of boron impurities influence on the electronic and atomic structure of titanium carbide. *J. Nano-Electron. Phys.* **11**, 04034 (2019).
9. H.W. Hugosson, P. Korzhavyi, U. Jansson *et al.* Phase stabilities and structural relaxations in substoichiometric TiC<sub>1-x</sub>. *Phys. Rev. B* **63**, 165116 (2001).
10. R. Chang, L.J. Graham. Low-temperature elastic properties of ZrC and TiC. *J. Appl. Phys.* **37**, 3778 (1966).
11. I.V. Plyushchay, T.L. Tsaregradska, O.I. Plyushchay. Ab initio modelling of electronic structure and mechanical properties of substoichiometric TiC<sub>x</sub>. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **40**, 1113 (2018) (in Russian).
12. O. Popov, V. Vishnyakov, S. Chornobuk *et al.* Mechanisms of TiB<sub>2</sub> and graphite nucleation during TiC–B<sub>4</sub>C high temperature interaction. *Ceram. Internat.* **45**, 16740 (2019).

Одержано 22.10.19

I.V. Plyushchay, T.V. Gorkavenko, O.I. Plyushchay

#### BORON IMPURITY EFFECT ON THE STRUCTURAL, ELASTIC, AND ELECTRONIC PROPERTIES OF TITANIUM CARBIDE

S u m m a r y

Atomic, structural, and elastic properties of titanium carbide with the boron impurity have been studied in the framework of

the density functional theory in the general gradient approximation, by using the software ABINIT. The calculations of the total energy of a TiC supercell with boron impurity atoms showed that the latter do not tend to form clusters in titanium carbide. The equilibrium distances between the adjacent planes of titanium atoms were found to increase in the presence of the boron impurity. The electronic spectra of TiC supercells with various numbers and positions of boron impurity atoms are analyzed. The presence of boron impurity atoms is found to result

in the appearance of a subband of their electron states, which is located between the local electronic spectra of the  $2s$  and  $2p$  carbon states by about 0.24 Hartree below the Fermi level. The coordination positions of boron impurity atoms affect only the shape and half-width of their electronic subband. An insignificant increase in the electron density of states just below the Fermi level also takes place. The compression modulus of a titanium carbide supercell with boron impurity atoms is calculated and analyzed.