

几种三元过渡金属碳化物弹性及电子结构的 第一性原理研究^{*}

杨天兴 成 强 许红斌 王渊旭[†]

(河南大学物理与电子学院, 计算材料科学研究所, 开封 475004)

(2009 年 10 月 23 日收到; 2009 年 11 月 25 日收到修改稿)

基于密度泛函理论平面波方法研究了六方 WC 型 $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{C}$ ($x = 1, 0.25, 0.75, 0$), $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的晶体结构、弹性和电子结构性质. 研究发现 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 晶体具有优异的弹性性能及稳定性, 其剪切模量 (312 GPa) 超过了所有其他实验合成和理论预测的 5d 过渡金属碳化物的相应值. 电子态密度的结果表明它们均为金属性体系, 费米面处较低的态密度值意味着 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有更高的稳定性. 对化合键密里根布居分析发现 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 中 $\text{Re}-\text{C}$ 键的共价性得到了很大提高, 这种强的共价性是导致其具有优异弹性性能的关键因素. 优异的弹性性能和高的稳定性说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 是一种良好的高硬度材料.

关键词: 第一性原理计算, 弹性性质, 电子结构

PACC: 7115M, 6220D, 7280G

1. 引 言

过渡金属碳化物由于其优良的物理、化学和弹性性能引起了人们的广泛关注. 在工业上作为切割材料、超耐磨材料等方面的重要应用使其在基础研究和技术研究中均占有重要的地位. 在 5d 过渡金属碳化物中, WC, PtC 和 OsC 已经被实验工作者合成, 而且它们是弹性稳定的^[1,2]. Fan 等^[3]通过研究发现, 实验合成的 PtC 应为氯化钠型结构, 是一种亚稳态材料. OsC 的晶体结构争议较大, Guo 等^[4]通过对比总能量和 X 射线衍射结果认为实验合成的 OsC 更接近于 NiAs 型结构. Re 作为一种 5d 过渡金属具有很好的抗压缩性, 人们利用第一性原理计算方法研究了它的碳化物 (ReC)^[5,6]. 对其能带结构、态密度、晶格动力学和弹性性质的研究表明, ReC 不仅是一种低压缩性材料, 并且还是一种高硬度材料, 有望在某种极端条件下合成.

近些年来人们对晶体掺杂的研究越来越多. 通过对比掺杂前后晶体性质的变化, 人们发现掺入不同的杂质或者掺杂比例不同会对晶体的弹性及导

电性质等产生很大的影响. 例如实验^[7]和理论^[8]研究发现, 对 ReB_2 掺杂形成的 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_2$ 有很高的体弹模量 (354 GPa) 和剪切模量 (280 GPa). 并且理论研究发现掺 Os ($\text{Os}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{B}_2$) 能够在态密度的费米面附近形成隙隙, 从而提高体系的稳定性. 本文运用第一性原理计算方法对 WC 型 $\text{W}_x\text{Re}_{1-x}\text{C}$ ($x = 1, 0.25, 0.75, 0$) 进行了系统研究. 我们选择 WC 型结构作为初始构型, 这是因为理论研究表明, 在 ReC 和 WC 的各种结构中 WC 型结构最稳定而且有很高的体弹模量和剪切模量. 本文首先研究了 ReC 和 WC 的晶体结构和弹性性质, 并在此基础上建立超胞进行掺杂, 计算掺杂后结构的电子结构和弹性性质, 综合对比掺杂前后晶体弹性性质和电子结构的变化规律, 为实验上合成高硬度材料提供可靠的理论指导. 计算结果表明, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 晶体具有优异的弹性性能和稳定性, 其剪切模量 (312 GPa) 超过了其他所有 5d 过渡金属碳化物. 而剪切模量比体弹模量更能体现材料的硬度, 因此 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 应具有较高的硬度. 本文进一步分析了其具有高剪切模量的原因.

^{*} 河南高校科技创新人才支持计划 (批准号: 2009HASTIT003)、河南省教育厅自然科学基金 (批准号: 2008B140002)、河南省高校青年骨干教师资助计划 (批准号: 200875520) 和河南省科技厅基金 (批准号: 082300410010) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangyx@henu.edu.cn

2. 计算方法与参数

本文的第一性原理计算采用基于密度泛函理论(DFT)^[9]结合平面波方法的 CASTEP 软件包. 计算中电子与电子之间相互作用中的交换关联效应采用局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA). 电子波函数通过一平面波基矢组扩展. 本文采用超软赝势(USPP)^[10]来描述离子实与价电子之间的相互作用,它具有使用少量的平面波基组便可构造在离子芯区平滑的赝波函数来描述价电子行为的优点. 在波矢 k 空间中,平面波截断能量选为 500 eV, 布里渊区的积分计算采用 $20 \times 20 \times 20$ (ReC 和 WC), $20 \times 20 \times 8$ ($\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$), $10 \times 10 \times 18$ ($\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$) 的 Monkors-Park 特殊 K 点对全布里渊区求和,当系统总能量变化稳定在 1.0×10^{-6} eV 内时,电子结构的自洽计算停止并认为达到收敛. 优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). 通过优化 ReC 的几何结构得到晶格常数为 $a = 0.2837 \text{ nm}$, $c = 0.2779 \text{ nm}$, 与文献中的数据 $a = 0.2840 \text{ nm}$, $c = 0.2775 \text{ nm}$ ^[5] 相比,误差不到 1%. 由此可以说明本文选用的计算方法和参数是合理的,在此基础上进行电子结构和弹性性质的计算结果是可靠的. 进一步增加切割能和 K 点数目发现,结构参数和弹性常数基本不变,说明这样的切割能和 K 点数目是合理的. 弹性常数的计算采用应变-应力方法,即在基态结构上施加微小的应变(通常为 -0.003 — 0.003)并优化施加应变后结构的离子内坐标,得到晶胞的应力. 根据应变-应力的数据和胡克定律计算出材料的弹性常数,再进一步计算材料的其他弹性模量,如体弹模量和剪切模量等. 这种计算方法已经被成功应用于过渡金属化合物的弹性性质研究^[11–16].

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

本文计算的 ReC 和 WC 结构属于 WC 型结构,即六方晶系,空间群为 $P\text{-}6m2$,在此基础上建立 $1 \times 1 \times 2$ 超胞,如图 1 所示. 超晶胞由两个 ReC 单胞组成,每个单胞包含 1 个 Re 原子和 1 个 C 原子,超胞

一共有 4 个原子. 将中间一层 Re 原子分别替换为 W 或 Os 形成 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$, 然后进行结构优化,得到掺杂后晶胞的基态结构. 对于 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ 采用 $2 \times 2 \times 1$ 超胞,然后用 W 替换其中的一个 Re 原子. 对于 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, 本文也尝试建立了 $1 \times 1 \times 4$ 和 $1 \times 2 \times 2$ 的超胞模型,计算结果表明它们的总能量比 $2 \times 2 \times 1$ 超胞的都高. 基于超胞模型基础上计算了材料的弹性和电子结构性质. 优化后得到的晶格常数列于表 1 中. 表 1 同时给出了这些材料中最近邻键长及其密里根布居数.

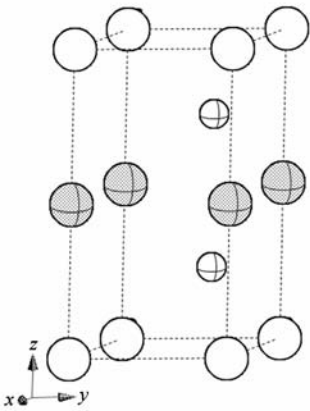


图 1 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 结构示意图 图中大的白色球表示 Re 原子, 大的灰色球表示 W 原子, 小球表示 C 原子

表 1 优化后 ReC, WC, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的晶格常数 a, c , 晶胞体积 V , 键长 d 及布居数 P

	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	化合键	$d/\text{\AA}$	P
WC	2.881	2.808	20.19	W—C	2.18	0.35
$\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$	5.746	2.790	79.79	Re—C	2.16	0.43
				W—C	2.16	0.41
$\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$	2.859	5.578	39.49	Re—C	2.15	0.36
				W—C	2.17	0.32
$\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$	5.695	2.783	78.16	Re—C	2.15	0.42
				W—C	2.16	0.40
ReC	2.837	2.779	19.37	Re—C	2.15	0.34
ReC ^[5]	2.840	2.775				
$\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$	2.858	5.491	38.86	Re—C	2.14	0.34
				Os—C	2.16	0.32
$\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$	2.872	5.536	39.56	Os—C	2.16	0.34
				W—C	2.16	0.32

我们知道 WC 型 ReC 晶体的对称性为 $P\text{-}6m2$, 掺

杂后结构的对称性并没有改变,但是掺杂 W 和 Os 原子后晶胞体积略有增大. 从表 1 中可以看出,掺杂后晶体的晶格常数 a 与 ReC 晶体相比都增大了,而且掺杂 W 和 Os 的晶体增大的幅度几乎相等;但是晶格常数 c 却有明显的不同,与 ReC 晶体相比,掺杂 W 原子形成的晶体的 c 值增大,而掺杂 Os 原子形成的晶体的 c 值则减小. 在三元碳化物 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 中, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 晶胞体积最小,这可能与 Os 元素较小的原子半径有关. 较小的晶胞体积使 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 具有较高的体弹模量. 在键长方面, $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 中 Re—C 键键长和 ReC 相当,但是密里根布居数有所增长,使得 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 在弹性方面优于 $\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$. $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 中的 Re—C 键与 Re—C 键长和布居数都没什么改变. $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 中的 W—C 键和 Os—C 键的键长均大于 Re—C 键,相应的布居数也较小. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ 中 Re—C 键的布居数明显高于 ReC 的相应值.

3.2. 弹性性质

在优化得到晶体结构的基础上计算了 ReC 晶体以及掺杂后晶体的弹性性质. Hill 通过极值原理

证明 Voigt 和 Reuss 模型的结果分别是弹性常数的上下限. Hill 模型则将 Voigt 和 Reuss 模型的计算结果取一个简单的算术平均即 VRH (Hill-Voigt-Reuss) 平均,其结果与实验结果更为接近^[17]. 因此在优化几何结构后,对其分别进行弹性常数的计算,进而计算它们的体弹模量和剪切模量,计算结果选取 Hill 值. 它们的弹性常数、体弹模量 B 、剪切模量 G 以及 G/B 的值如表 2 所示.

从表 2 中可以看出,ReC 的弹性常数与文献 [5] 中的数据符合得很好,这说明本文选用的参数和计算方法是合理的. 从表 2 中对比 $\text{W}_x\text{Re}_{1-x}\text{C}$ ($x = 1, 0.25, 0.75$ 和 0) 的体弹模量 B 和剪切模量 G 可以看出,随着 Re 成分的增加体系的体弹模量逐渐升高,到 ReC 时达到最大,剪切模量则先升高再降低,其中 $x = 0.75$ 时最大 (312 GPa). 掺杂 W 和 Os 的晶体的体弹模量有所降低,其中 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 的体弹模量比 $\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 的大. 非常令人感兴趣的是, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的剪切模量达到了 312 GPa,这说明对 WC 掺杂 Re 后金属原子与碳原子之间的共价性得到了加强,体系的弹性性质得到了很大改善. 而 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 的剪切模量则比 ReC 的剪切模量降低了很多.

表 2 WC, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, ReC, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的弹性常数,体弹模量 B ,剪切模量 G , 杨氏模量 E ,泊松比 ν 及德拜温度 T_D

		C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	G/B	ν	T_D/K
WC	LDA	757	261	194	1023	331	248	424	303	734	0.71	0.21	661
	GGA	693	240	169	945	302	227	386	278	673	0.72	0.21	637
$\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$	LDA	795	230	220	1027	320	282	436	312	756	0.72	0.21	668
	GGA	732	204	192	931	290	264	395	288	695	0.73	0.21	646
$\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$	LDA	796	230	226	1022	283	282	440	297	727	0.68	0.22	651
	GGA	733	208	204	916	255	263	399	271	663	0.68	0.22	625
$\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$	LDA	813	242	217	1066	248	286	447	287	709	0.64	0.24	638
	GGA	746	217	182	921	222	264	397	260	640	0.65	0.23	611
ReC (本文)	LDA	817	252	224	1095	209	282	456	267	670	0.59	0.26	615
ReC 文献 [5]	LDA	817	258	224	1063	205	277	464	283		0.61		
$\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$	LDA	715	307	238	1058	137	204	446	197	515	0.44	0.31	529
	GGA	648	273	202	958	117	187	398	176	460	0.44	0.31	504
$\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$	LDA	693	272	239	977	194	211	426	223	569	0.52	0.28	564
	GGA	632	247	211	895	168	193	385	200	511	0.52	0.28	538

从弹性常数计算结果可以看出, $\text{W}_x\text{Re}_{1-x}\text{C}$ ($x = 1, 0.25, 0.75$ 和 0) 体系体弹模量的变化趋势主要与 C_{11} 和 C_{33} 有关, WC, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$

和 ReC 的 C_{11} 和 C_{33} 依次降低,这说明其在 x 和 y 方向上的抗压缩性依次降低. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有最高的剪切模量,从表 2 中可以看出其剪切模量的提高主

要来自于大的 C_{44} 和 C_{66} , 与 ReC 相比其 C_{44} 增加了 111 GPa. C_{44} 的提高说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 在 (100) 平面的 [011] 方向上抵抗剪切应变的能力有所增强. ReC 在这四种材料中 C_{44} 最小, 导致了其剪切模量最低. 而 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 剪切模量的降低, 则是由于其弹性常数 C_{11} , C_{44} 和 C_{66} 的值与 ReC 相比降低非常大. 从表 2 中可以看出, 这几种材料的 C_{33} 均大于 C_{11} , 由此说明在这几种材料中 {001} 平面内最近邻原子之间的化合键强度比 {100} 平面内原子间的化合键强度大. 众所周知, 高硬度材料均具有较高的体弹模量, 所以高体弹模量是材料具有较高硬度的一个重要条件. 但是具有较高体弹模量并不代表材料的硬度就大, 比如纯金属钨的体弹模量和金刚石接近但是其硬度却只有 4 GPa. 剪切模量的大小更能体现材料硬度的高低. 所以高的剪切模量是材料具有高硬度的一个必要条件. 与 ReC 和 WC 相比, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 剪切模量得到了很大提高, 这说明通过掺杂 Re 能够显著提高 WC 的硬度. 值得指出的是, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的剪切模量超过了所有其他 5d 过渡金属碳化物的值.

考虑到体弹模量代表了材料化合键强度的平均值而剪切模量反映了材料抵抗外力引起的化合键键角改变的能力, 故 G/B 的值能够反映材料中化合键键角定向性的相对高低. 由于 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 剪切模量增加, 其 G/B 值明显增大, 大的 G/B 说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 中金属原子与碳原子之间的化学键具有更高的定向性. 泊松比反映了材料在单轴形变的情况下体积变化的大小, 泊松比等于 0.5 说明弹性形变过程中体积没有改变. 从表 2 中可以看出, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有较低的泊松比, 说明形变过程中其体积变化较大. 另外, 与弹性常数相比, 泊松比更能反映材料结合力的强弱, 泊松比等于 0.25 和 0.5 分别代表了中心力固体的上限和下限. 由表 2 可以看出 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的泊松比小于 0.25, 这说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 中原子间的结合力是非中心力. 小的泊松比还说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 抵抗剪切应变的过程中具有较高的稳定性. B/G 值的大小反映了材料的延展性和脆度. B/G 值等于 1.75 是区分脆性材料和延展性材料的临界值. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的 B/G 值等于 1.40, 低于 ReC (1.70), 这说明掺杂 W 使 ReC 具有更小的延展性. 杨氏模量的大小是材料刚度大小的一个重要体现. 从表 2 中可以看出 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的杨氏模量达到了 756 GPa, 这意味着 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 比 WC 和 ReC

具有更大的刚度. 德拜温度是一个重要的物理参量, 与材料的许多性质紧密相关, 比如比热、弹性、熔点、硬度等. 从表 2 可以看出 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的德拜温度达到 668 K, 在这几种碳化物中最高, 显示出其较高的熔点和硬度. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有较高的剪切模量、较大的 G/B 值、较小的泊松比和较高的杨氏模量, 这都说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 是一种高硬度材料, 希望得到更多的实验工作者的关注.

如前所述, 对 WC 掺杂 Re 形成的碳化物剪切模量得到了提高. 这与对 ReB_2 掺杂 Os 和 W 形成的化合物的理论研究结果有相似之处, 理论研究发现 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_2$ 比 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_2$ 和 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{B}_2$ 具有更高的剪切模量. 另外, $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_2$ 比 ReB_2 的剪切模量稍低. 而令人非常感兴趣的是, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的剪切模量超过了所有实验和理论预测的 5d 过渡金属碳化物的值, 这意味着我们可以通过掺杂提高 5d 过渡金属的弹性性能. 所以有必要从电子结构层次分析 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有高剪切模量的起因.

3.3. 电子结构性质

图 2 给出了计算的 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的总态密度和部分态密度. 从图 2 可以看出 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ 的态密度在费米能级附近存在一个深谷, 表明在费米面附近存在隙. 隙的存在说明这三种材料中存在较强的共价键合的特征. 一般而言, 隙把成键态和反键态 (或非键态) 分开, 而体系的稳定性与费米能在隙附近的具体位置有关. $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的费米面比较靠近隙的上部, 这说明体系部分反键态或者非键态得到了填充, 体系失去一部分电子可能提高其稳定性. 这一点可以从 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 体系态密度得到验证, 如图 2 (e) 所示, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 费米面比 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 更接近隙底部. 我们计算了失去一个电子的 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的态密度, 发现其费米面处于隙的下部. 另外在 $-10-0$ eV 之间, 金属原子 (Re 和 W) 的 d 轨道电子态和碳原子的 p 轨道电子态的态密度形状及峰的位置、大小都非常相似, 表明在金属原子 d 轨道和碳原子 p 轨道之间存在强烈的轨道杂化, 从而导致其较强的共价键合特征. 这种比较强的共价键特征使 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有较高的弹性模量和硬度.

从图 2 可以看出这五种材料均为金属性体系, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 在费米面上的态密度值 (0.77 eV^{-1}) 比

$\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ (1.8 eV^{-1}), $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ (1.28 eV^{-1}), $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ (1.32 eV^{-1}) 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ (1.85 eV^{-1}) 都低 ($\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 和 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$ 超胞的原子个数为 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的二倍, 所以选其总态密度值的一半和 $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 相比较), 进一步说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有更高的稳定性. 这五种材料费米面处的电子态主要来自于过渡金属 d 轨道电子的贡献, 碳原子的 p 电子贡献非常小. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的 Re 和 W 的 d 轨道电子对其费米面处的态密度贡献相当, 而 $\text{Re}_{0.5}$

$\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 中 Os d 电子对费米面处电子态的贡献远大于 Re 的 d 电子. 这说明 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 中 Re 的 d 电子更多地参与了成键, 这一点也可以从密里根布居分析中看出. 如表 1 所示, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 中 Re—C 键的布居数大于 Os—C 键的布居数, 更多的电子参与成键增强了 Re—C 键的共价性, 有利于体系弹性的增强. 这五种材料中, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的 Re—C 键的布居数最大, 显示出了其较强的共价性.

对比这五种体系的总态密度可以看出, 它们总态密度形状大致相同, 费米面附近态密度差别比较明显. 相同结构及对称性是它们态密度相似的原因, 但是由于这几种体系总的电子数目有所差别, 故费米能的相对位置具有一定的差别. 对 WC 掺杂后, 不同金属原子与碳原子之间相互作用的差别导致其电子态密度出现了较大的差异, 从而引起晶体弹性性质差别也非常大. 这一点可以从体系化合键的密里根布居数看出. 如表 1 所示, 对 ReC 掺杂 W 形成的 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 晶体中 Re—C 键的布居数比其他四种体系的金属原子与碳原子化合键的布居数都大, 说明在 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 中 Re 与 C 之间的共价作用非常强, 对其剪切模量的提高起到了重要作用. 尤其让人感兴趣的是, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 晶体中 Re—C 键的布居数比 ReC 中 Re—C 键的布居数还大, 这显示出对 WC 进行掺杂 Re 能够显著改善金属与碳之间的共价键的强度进而提高材料的弹性性能.

4. 结 论

本文基于 DFT 框架下的第一性原理平面波 USPP 方法结合 LDA 和 GGA 研究了 WC, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$, $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, ReC, $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 和 $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ 的晶体结构、弹性性质和电子结构. 研究表明, $\text{W}_x\text{Re}_{1-x}\text{C}$ ($x=1, 0.25, 0.75$ 和 0) 体系随着 Re 成分的增加体弹模量逐渐升高, 到 ReC 达到最大, 剪切模量则先升高再降低, 在 $x=0.75$ 时最大并达到了 312 GPa. 掺杂 W 和 Os 的晶体的体弹模量有所降低, 其中 $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 的体弹模量比 $\text{W}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$ 的大. $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 的剪切模量超过了所有 5d 过渡金属碳化物, 显示出了优异的弹性性能. 这种弹性性能的提高主要来源于 Re—C 键的强共价性. 态密度结果表明这五种材料均为金属性体系. 费米面处较低的态密度值说明 $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 更稳定. 总之, $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ 具有优异的弹性性质和良好的稳定性, 是一种高硬度材料.

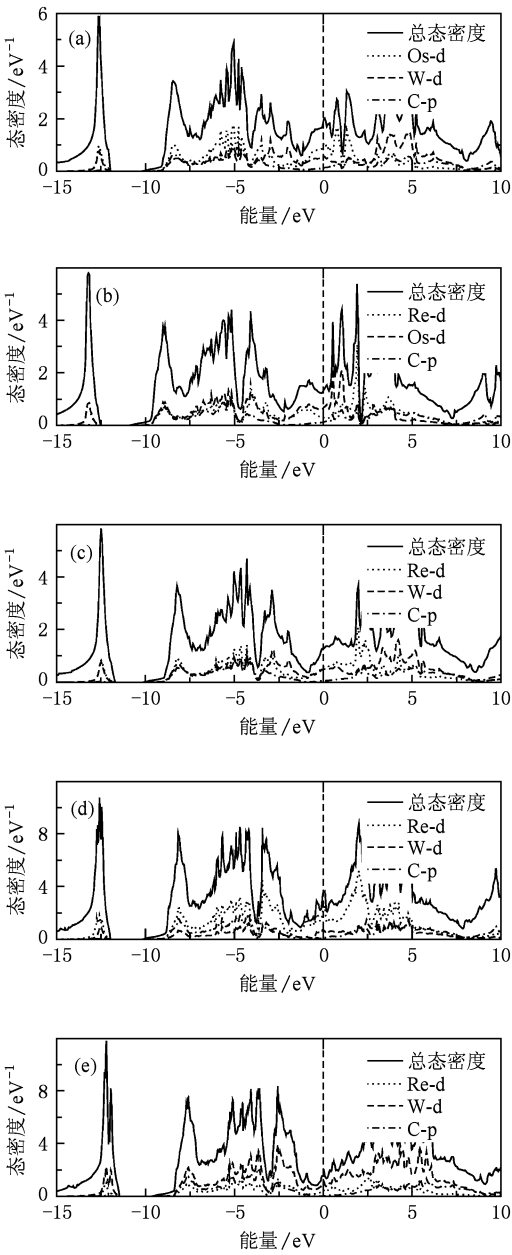


图 2 研究的几种三元过渡金属碳化物的总态密度和部分态密度图 费米面处于 0 eV 处. (a) $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, (b) $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$, (c) $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$, (d) $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, (e) $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$

- [1] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H 2005 *Science* **308** 1268
- [2] Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y 2005 *Solid State Commun.* **133** 55
- [3] Fan C Z, Zeng S Y, Zhan Z J, Liu R P, Wang W K, Zhang P, Yao Y G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071913
- [4] Guo X, Xu B, He J, Yu D, Liu Z, Tian Y J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 041904
- [5] Gao H, Hou L, Zhang J, Gao F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241901
- [6] Wang Y X 2008 *Phys. Status Solidi RRL* **2** 126
- [7] Gu Q, Krauss G, Steurer W 2008 *Adv. Mater.* **20** 3620
- [8] Du X P, Wang Y X 2009 *Phys. Status Solidi RRL* **3** 106
- [9] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **36** 864
- [10] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [11] Wang S Y, Duan G Y, Qiu J H, Jia Y, Chen L Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1979 (in Chinese) [王松有、段国玉、邱建红、贾瑜、陈良尧 2006 物理学报 **55** 1979]
- [12] Xu H B, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5645 (in Chinese) [许红斌、王渊旭 2009 物理学报 **58** 5645]
- [13] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jiang F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
- [14] Zhang X, Chen Z, Fan C, Ma M, Liu R 2009 *Phys. Status Solidi RRL* **3** 299
- [15] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]
- [16] Zhao W J, Wang Y X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3934
- [17] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. London* **65** 349

First-principles study of elastic and electronic properties of several ternary transition-metal carbides^{*}

Yang Tian-Xing Cheng Qiang Xu Hong-Bin Wang Yuan-Xu[†]

(Institute of Computational Materials Science, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 23 October 2009; revised manuscript received 25 November 2009)

Abstract

With the first-principles density functional theory, based on ultra-soft pseudopotential method, the structure, elastic, and electronic structure properties of WC-type $\text{Re}_x\text{W}_{1-x}\text{C}$ ($x = 1, 0.25, 0.75, 0$), $\text{Re}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{C}$, and $\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ were studied. It was found that the shear modulus of $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ is higher than that of all synthesized and theoretically predicted 5d transition metal carbides. An analysis of Mulliken population of the bond between transition metal and C atom shows that the large shear modulus of $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$ is mainly due to the strong covalent Re—C interaction. The low value of the density of states on the Fermi level indicates the high stability of $\text{Re}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{C}$. The excellent elastic property and high stability suggest that hexagonal $\text{Re}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ can be an ultra-hard material. We hope our calculations can stimulate the experimental research to synthesize it.

Keywords: first-principles calculation, elastic constants, electronic structure

PACC: 7115M, 6220D, 7280G

^{*} Project supported by the Program of Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2009HASTIT003), the Natural Science Foundation of the Education Department of Henan Province, China (Grant No. 2008B140002), the Key Youth Teacher Program in University of Henan Province, China (Grant No. 200875520), and the Foundation of Science and Technology Department of Henan Province, China (Grant No. 082300410010).

[†] Corresponding author. E-mail: wangyx@henu.edu.cn