

Ta-C 化合物物理性质的第一性原理研究 *

First-principles Calculations of the Physical Properties of Ta-C Compounds

陶小马^{**}, 姚佩, 刘科成, 陈红梅, 欧阳义芳

TAO Xiaoma, YAO Pei, LIU Kecheng, CHEN Hongmei, OUYANG Yifang

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西高校新能源材料及相关技术重点实验室, 广西南宁 530004)

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Novel Energy Materials and Related Technology, College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】难熔金属碳化物具有优异的物理化学性能,可在众多领域中广泛使用。【方法】利用基于密度泛函的第一性原理方法对 Ta-C 二元体系中的 TaC、Ta₂C、Ta₄C₃ 3 个金属间化合物的热力学、力学性质以及电子结构进行计算研究。【结果】本研究晶格常数计算值和实验值一致,形成焓以及弹性常数计算值和其他理论值吻合。弹性模量计算值表明 TaC 具有最高的体积模量、剪切模量和杨氏模量,也即其脆性最大;而 Ta₂C 各个模量最小,其延展性最大。电子结构和电荷密度差显示 Ta 的 d 态电子和 C 的 p 态电子有杂化的现象,并且 Ta-C 之间呈现离子键特征。利用德拜模型得到了 3 个化合物在高温高压下的热物理性质,随着温度的增加,体积模量减小,而热容以及热膨胀系数增大,其中热容在 1 000 K 以上变化越来越小,最后接近杜隆-珀蒂极限值。随着压强的增加,体积模量增大,而热容和热膨胀系数减小。【结论】在 3 个化合物中,TaC 的强度最高,脆性最大,而 Ta₂C 的强度最低,延展性最好。

关键词: 第一性原理 弹性常数 电子结构 热物理性质

中图分类号: TG146.4⁺16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2017)06-0545-06

Abstract:【Objective】Refractory metal carbides have excellent physical and chemical properties, and which can be widely used in many fields.【Methods】The thermodynamic, mechanical and electronic properties of TaC、Ta₂C、Ta₄C₃ three intermetallics of Ta-C binary system were investigated by using the first-principles calculations based on density functional theory.【Results】The results showed that the calculated lattice constants were in good agreement with the experimental data. The calculated formation enthalpies and elastic constants were all coincide with the other theoretical data. The modulus of elasticity TaC had the highest bulk, shear and Young's modulus, and it was also the most brittle. Meanwhile, the bulk, shear and Young's modulus of Ta₂C were the smallest, and it had the maximum ductility. The difference between the electronic structure and the charge density showed that the strong hybridization between Ta-d states and C-p states, and the bond between Ta-C was ionic bond. By using Debye model, the thermos-physical properties of Ta-C compounds had been estimated with high temperature and high pressure. With the increasing temperature, the bulk modulus decreased and the heat capacities and the thermal expansion coefficients de-

收稿日期: 2017-08-02

作者简介: 陶小马(1978-),男,教授,硕士生导师,博士,主要从事材料热力学、扩散动力学、热输运性质和嵌入原子理论研究, E-mail: taoxiaoma@gxu.edu.cn.

* 国家自然科学基金项目(11464001, 51531009, 51661003)和广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118308)资助。

** 通信作者。

creased, the heat capacity changed smaller and smaller above 1 000 K, and finally approaching the Dulong-Petit limited value. With the increasing pressure, the bulk modulus increased and the heat capacities and thermal expansion coefficients decreased. **【Conclusion】** Among the three compounds, TaC had the largest strength and brittleness, and Ta₂C had the lowest strength and the best ductility.

Key words: first-principles calculations, elastic constants, electronic structure, thermo-physical properties

0 引言

【研究意义】近年来,钽碳化物由于其具有优异的物理性质,如高硬度和高熔点,高导热和导电系数,良好的热稳定性和耐腐蚀性能,使其在切削工具、硬质合金、国防科技、航天航空等领域内得到广泛应用^[1-2]。**【前人研究进展】**目前 TaC 被用作硬质合金烧结晶粒长大抑制剂,对抑制晶粒长大有明显效果^[3]。有研究指出与 TaC 比较, Ta₂C 的塑性较好,抗氧化性能更好,但强度较低^[4-5]。据报道,基于密度泛函理论的第一性原理计算可用于计算钽碳化物的电子结构、弹性常数等物理性质^[6-8]。其中, Yu 等^[8]利用 USPEX 软件结合 VASP 对 40 余种 Ta 和 C 的二元化合物进行模拟计算和结构稳定性预测,发现 TaC、Ta₂C、Ta₆C₅ 是稳定的结构,而 Ta₄C₃ 和 Ta₃C₂ 的能量稍高。**【本研究切入点】**然而实验上,只发现 TaC、Ta₂C 和 Ta₄C₃ 3 种化合物。截止目前为止,很少有理论对这些化合物在高温高压下的热力学性质进行研究。**【拟解决的关键问题】**本研究拟利用第一性原理结合德拜模型对 TaC、Ta₂C 和 Ta₄C₃ 3 个化合物的弹性常数、电子结构以及高温高压下热力学性质进行计算研究,为进一步开展研究提供参考。

1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP^[9-10] 对研究对象进行计算。在计算中采用投影缀加波方法 (PAW)^[11-12], 交换关联势则采用广义梯度近似下的 PBE 方案^[13], 布里渊区积分采用

Monkhorst Pack 方法^[14]。在本研究计算中截断能设置为 600 eV, 能量收敛精度为 1×10^{-6} eV。计算结果误差小于 1.0 meV/atom。有关计算弹性常数以及德拜模型的方法参见文献^[15-17]。

2 结果与分析

利用第一性原理计算的 3 个化合物的晶格常数和形成焓列在表 1 中, 为了进行比较, 晶格常数实验值和形成焓的其他理论值也列于其中。比较发现本研究计算的晶格常数和 Villars 等^[18] 的实验值非常吻合, 表明本研究计算结果正确。形成焓也与 Yu 等^[8] 所计算的值一致。为了进一步研究 3 个化合物的力学性质, 本研究计算了 3 个化合物的单晶弹性常数, 计算值列于表 1 中。将本研究获得的弹性常数计算值与 Sahnoun 等^[6] 和 Yu 等^[8] 所计算的值进行比较发现, 对于 TaC 的弹性常数, Sahnoun 等^[6] 获得的 C₄₄ 明显比本研究以及 Yu 等^[8] 的计算值大将近 1 倍, 而本研究的计算值和 Yu 等^[8] 的一致。Ta₂C 和 Ta₄C₃ 的弹性常数与 Yu 等^[8] 的计算值比较发现, 除了 Ta₄C₃ 的 C₁₄ 有差别外, 其他都一致。经过反复验证, 本研究的计算过程和计算结果正确。

经比较发现, 本研究获得的多晶体积模量、剪切模量以及杨氏模量等计算值和 Yu 等^[8] 的计算值一致, TaC 的体积模量最大, 其次是 Ta₄C₃, 最后是 Ta₂C, 杨氏模量和剪切模量也和体积模量具有一样的趋势 (表 2)。由图 1 可以看出, 由于 TaC 具有立方晶系的结构, 因此杨氏模量在各个方向都具有相同的

表 1 Ta-C 系 3 个二元化合物的晶格常数、形成焓 ΔH 、弹性常数 C_{ij}

Table 1 The lattice constants, enthalpy of formation ΔH , elastic constants C_{ij} of 3 binary compounds of Ta-C system

化合物 Compounds	晶格常数 Lattice constants (\AA)		$\Delta H(\text{eV/atom})$	弹性常数 Elastic constants (GPa)					
	a	c		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₃₃	C ₄₄
TaC	4.475		-0.586	749.7	135.2				172.7
	4.46 ^[18]		-0.59 ^[8]	732.86 ^[6]	112.04 ^[6]				315.47 ^[6]
				737 ^[8]	141 ^[8]				175 ^[8]
Ta ₂ C	3.119	4.955	-0.603	478.2	171.4	147.3	-49.9	517.0	133.2
	3.10 ^[18]	4.94 ^[18]	-0.60 ^[8]	479 ^[8]	164 ^[8]	149 ^[8]	-45 ^[8]	500 ^[8]	133 ^[8]
Ta ₄ C ₃	3.145	30.852	-0.617	552.5	175.2	172.2	-70	534.1	182.9
	3.12 ^[18]	30.06 ^[18]	-0.62 ^[8]	571 ^[8]	156 ^[8]	169 ^[8]	47 ^[8]	537 ^[8]	179 ^[8]

表 2 Ta-C 系 3 个二元化合物的体积模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、B/G 值、泊松比 σ 、声速和德拜温度 Θ

Table 2 The bulk modulus B, shear modulus G, Young's modulus E, B/G value, Poisson's ratio σ , sound speed, Debye temperature Θ of 3 binary compounds of Ta-C system

化合物 Compounds	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	B/G	σ	声速 Sound speed (m/s)			Θ (K)
						v_l	v_t	v_m	
TaC	340.1 339.67 ^[8]	217.9 216.90 ^[8]	538.7	1.56	0.236	6 638.3	3 902.6	4 325.6	569.2
Ta ₂ C	267.3 264.66 ^[8]	142.3 148.08 ^[8]	362.6	1.88	0.274	5 542.1	3 092.8	3 443.4	425.0
Ta ₄ C ₃	297.5 296 ^[8]	174.6 187 ^[8]	438.2	1.70	0.255	6 035.3	3 463.4	3 847.0	493.8

杨氏模量具有各向异性值, Ta₂C 呈扁平状, 而 Ta₄C₃ 在 Z 轴上带有上下两个尖角。从 B/G 值来看, TaC 的脆性最大, 其次是 Ta₄C₃, 最后是 Ta₂C, 因此本研究计算也证实了 Wang 等^[4]和 Leon 等^[5]所得到的结论: 与 TaC 比较, Ta₂C 的塑性较好, 但强度较低。

如图 2 所示, 计算显示 3 个化合物都呈现金属性质, 费米面附近都是由 Ta 的 d 态电子主导。在 -15~-10 eV 区间, 态密度主要是由 C 的 s 态电子贡献; 在 -10~0 eV 区间, C 的 p 态电子和 Ta 的 p 态以及 d 态电子共同贡献并产生杂化效应; 在费米能级以上主要来自 Ta 的 d 态电子的贡献。由图 3 可知, Ta 和 C 之间结合类型是离子键的结合方式, 和 Yu 等^[8]给出的共价键结合方式不同。因为电子都在各个原子周围, 原子间并没有电子的集中情况。

为了获得钽碳化物在高温高压下的性能, 利用德拜模型计算高温(0~4 500 K)高压(0~100 GPa)下 3 个化合物的体积模量、热容以及热膨胀系数随压强和温度增加的变化情况。结果如图 4~6 所示, TaC 的体积模量随着温度的增加而减小, 随着压强的增加而增大, 并且体积模量在高压下随温度增加而减小的幅度比低压下的幅度小。热容的计算值显示随着温度的增加, 热容从 0 增加到一定的值, 无限接近杜隆-珀蒂极限值, 并且高温下, 无论压强怎么变化, 其极限值是一样的, 即压强不改变热容极限值。但是在 1 000 K 以下, 压强对热容的影响是压强越大热容值越小。热膨胀系数计算值显示随着温度的增加, 热膨胀系数也在增加, 而随着压强的增加, 热膨胀系数减小; 并且热膨胀系数在高压下随温度的变化率减小。由此可见, 高压下热膨胀系数比低压下的热膨胀系数低。其余两个化合物呈现和 TaC 类似的变化趋势。

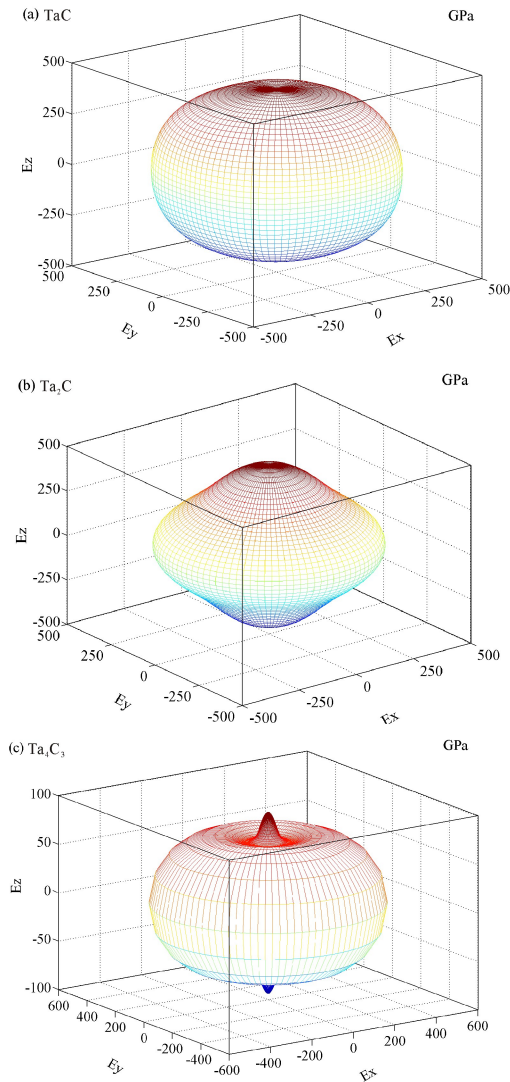


图 1 3 个化合物 TaC、Ta₂C、Ta₄C₃ 的杨氏模量各向异性

Fig. 1 Anisotropy of Young's modulus for three compounds TaC, Ta₂C and Ta₄C₃

值, 呈球形, 各向异性小; 而 Ta₂C 和 Ta₄C₃ 两个化合物由于具有三角晶系的结构, 因此, 这两个化合物的

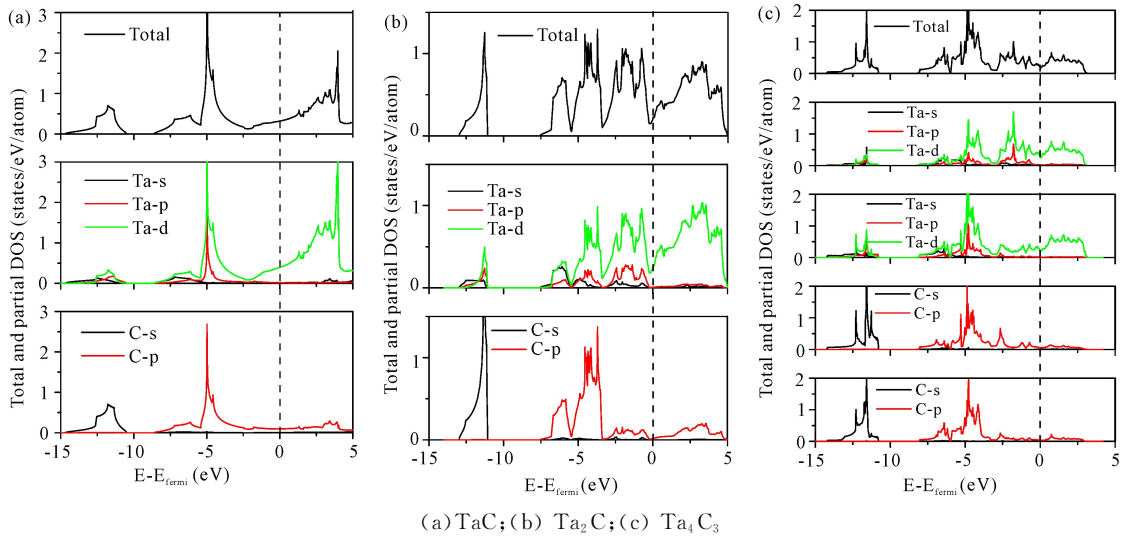


图 2 3 个化合物 TaC、Ta₂C、Ta₄C₃ 的电子态密度

Fig. 2 The electronic density of states for three compounds TaC, Ta₂C and Ta₄C₃

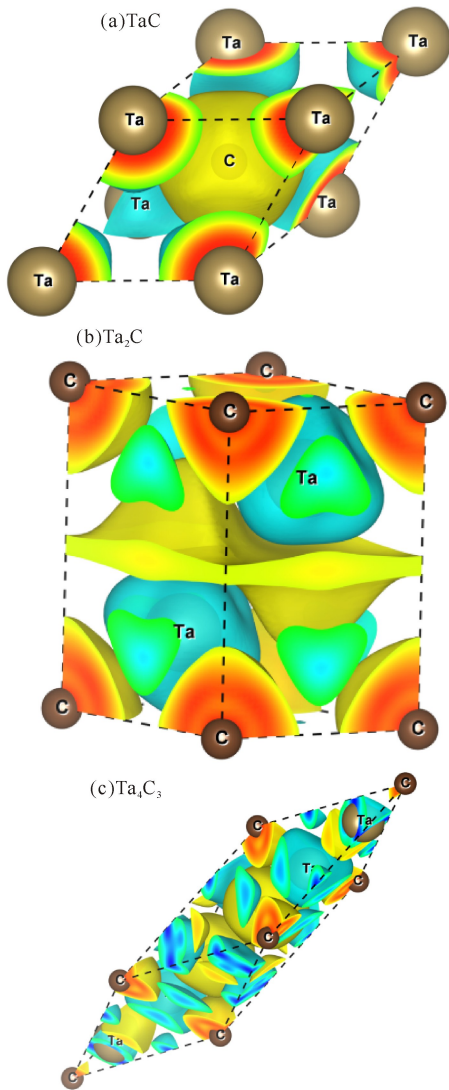


图 3 3 个化合物 TaC、Ta₂C、Ta₄C₃ 的电荷密度分布

Fig. 3 The charge densities of three compounds TaC,

Ta₂C and Ta₄C₃

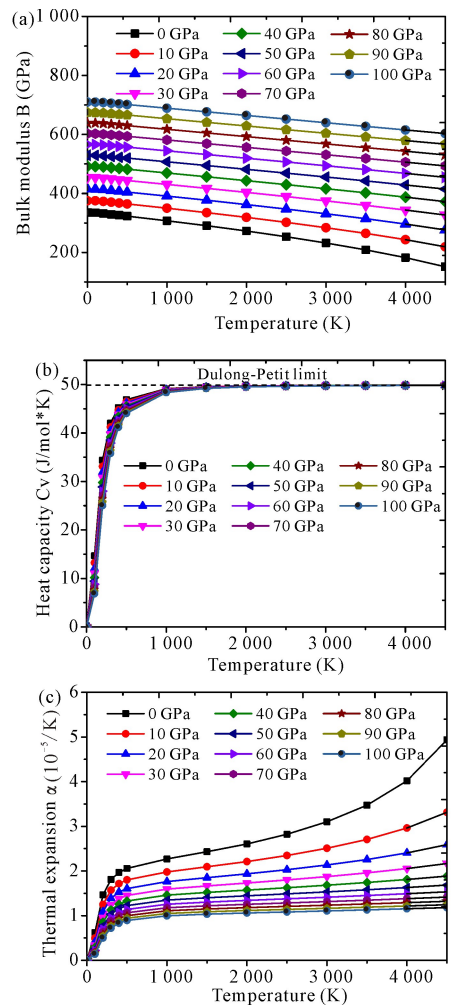


图 4 TaC 的体积模量、热容量以及热膨胀系数随温度和压强的变化

Fig. 4 Bulk modulus, heat capacity and thermal expansion coefficient vs temperature at various pressures of TaC

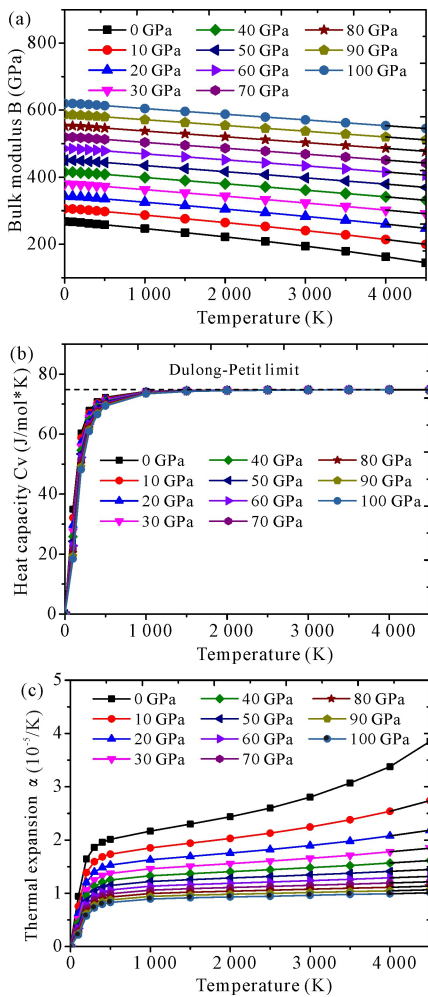


图5 Ta₂C的体积模量、热容量以及热膨胀系数随温度和压强的变化

Fig. 5 Bulk modulus, heat capacity and thermal expansion coefficient vs temperature at various pressures of Ta₂C

3 结论

用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了Ta-C二元系中3个化合物的晶格常数、形成焓、电子结构、弹性性质等,并结合德拜模型获得了高温高压下3个化合物的热物理性能。结论如下:TaC、Ta₂C以及Ta₄C₃3个化合物的晶格常数、形成焓以及弹性常数计算值和实验值或其他理论值吻合。弹性模量的计算值表明,TaC的体积模量、剪切模量和杨氏模量最大,其次是Ta₄C₃,最后是Ta₂C;同时TaC的脆性最大,Ta₂C的延展性最好。电子结构特性显示Ta的d态电子与C的p态电子杂化,具有离子键的特征。体积模量随温度增加而减小,随压强增加而增大;热容随温度增加而增大并无限接近杜隆-珀蒂极限值,压强对热容的影响低温下显著而高温下影响小;随着温度的增加,热膨胀系数增加,高压下热膨胀系数变化率减小。

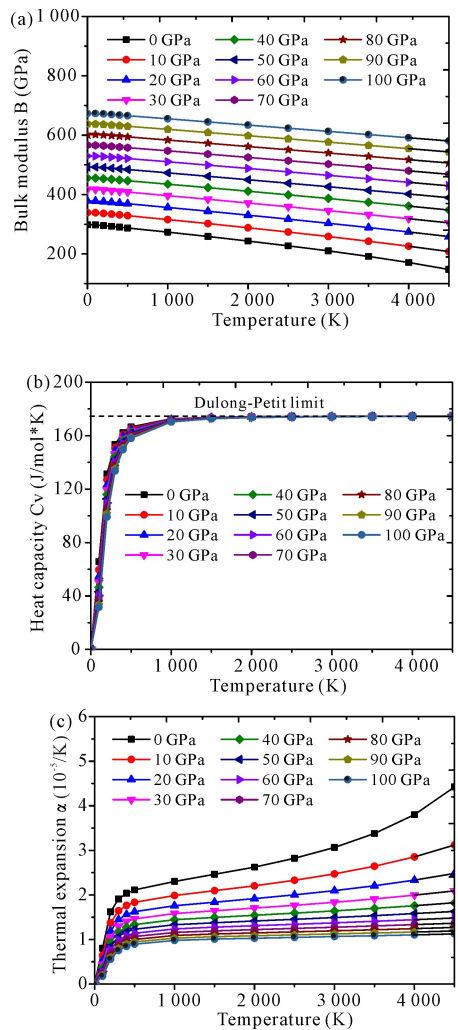


图6 Ta₄C₃的体积模量、比热容以及热膨胀系数随温度和压强的变化

Fig. 6 Bulk modulus, heat capacity and thermal expansion coefficient vs temperature at various pressures of Ta₄C₃

参考文献:

- [1] ZHANG X H, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, et al. Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(2): 393-401.
- [2] BUSBY J T, LEONARD K J. Space fission reactor structural materials: Choices past, present, and future [J]. JOM, 2007, 59(4): 20-26.
- [3] ZHANG X H, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 501(1/2): 37-43.
- [4] WANG B L, DE LEON N, WEINBERGER C R, et al. A theoretical investigation of the slip systems of Ta₂C[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 3914-3922.
- [5] DE LEON N, WANG B L, WEINBERGER C R, et al. Elevated - temperature deformation mechanisms in

- Ta₂C: An experimental study[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(11):3905-3913.
- [6] SAHNOUN M, DAUL C, DRIZ M, et al. FP-LAPW investigation of electronic structure of TaN and TaC compounds[J]. *Computational Materials Science*, 2005, 33(1/2/3):175-183.
- [7] LIU Y Z, JIANG Y H, ZHOU R, et al. First principles study the stability and mechanical properties of MC (M=Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 582:500-504.
- [8] YU X X, WEINBERGER C R, THOMPSON G B. Ab initio investigations of the phase stability in tantalum carbides[J]. *Acta Materialia*, 2014, 80:341-349.
- [9] BLÖCHL P E, JEPSEN O, ANDERSEN O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(23):16223-16233.
- [10] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3):1758-1775.
- [11] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16):11169-11186.
- [12] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1):15-50.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18):3865-3868.
- [14] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12):5188-5192.
- [15] TAO X M, JUND P, COLINET C, et al. Phase stability and physical properties of Ta₅Si₃ compounds from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(10):104103.
- [16] 陶小马, 陈晨, 郭子凤, 等. RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er)物理性质的第一性原理研究[J]. *广西科学*, 2014, 21(3):226-230.
- TAO X M, CHEN C, GUO Z F, et al. Physical properties of RE₂Ti₃Si₄ (RE=Gd, Tb, Dy, Ho and Er) from first-principles calculations [J]. *Guangxi Sciences*, 2014, 21(3):226-230.
- [17] 欧阳义芳, 方杰, 包建辉, 等. 铝-4d 过渡族金属二聚体的第一性原理计算[J]. *广西科学*, 2014, 21(3):209-214.
- OUYANG Y F, FANG J, BAO J H, et al. The first principle study of AlX (X=4d elements) Dimer[J]. *Guangxi Sciences*, 2014, 21(3):209-214.
- [18] VILLARS P, CALVERT L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases[M]. 2nd edition, Materials Park, OH: ASM International, 1991.

(责任编辑:陆 雁)

(上接第 544 页 Continue from page 544)

- [16] YU Y M, BACKOFEN R, VOIGT A. Morphological instability of heteroepitaxial growth on vicinal substrates: A phase-field crystal study[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1):18-22.
- [17] STEFANOVIC P, HAATAJA M, PROVATAS N. Phase field crystal study of deformation and plasticity in nanocrystalline materials[J]. *Physical Review E*, 2009, 80(4):046107-046114.
- [18] CHEN L Q, YANG W. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters; The grain-growth kinetics[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(21):15752-15756.
- [19] 高英俊, 罗志荣, 黄创高, 等. 晶体相场方法研究二维六角相向正方相结构转变[J]. *物理学报*, 2013, 62(5):050507-050510.
- GAO Y J, LUO Z R, HUANG C G, et al. Phase-field-crystal modeling for two-dimensional transformation from hexagonal to square structure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(5):050507-050510.
- [20] JAATINEN A, ALA-NISSILA T. Eighth-order phase-field-crystal model for two-dimensional crystallization [J]. *Phys Rev E*, 2010, 82(6):061602.

(责任编辑:陆 雁)