

文章编号:2095-7386(2015)04-0024-03

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2015.04.007

基于 CASTEP 软件对非化学计量比 TiC 的结构研究

贺战文¹, 张 琰²

(1. 武汉轻工大学 机械工程学院, 湖北 武汉 430023, 2. 武昌工学院 信息工程学院, 湖北 武汉 430065)

摘 要: TiC 因其具有众多优异的物理及化学性能而在很多领域引起人们的广泛关注, 并获得广泛应用。然而, 由于其熔点高、烧结困难, 在某种程度上又限制了它的发展应用。本文是基于密度泛函理论, 利用第一性原理赝势方法结合 Materials Studio 中的 CASTEP 计算模块, 先构建出正常价态 TiC 晶胞模型并进行结构优化运算, 得到其能量与态密度的相关数据。再构建非化学计量比 TiC 晶胞模型, 优化结构并计算晶格常数, 得到其能带图和态密度图。最终对比分析三种不同结构的非化学计量比 TiC 的能带图和态密度图与正常价态 TiC 的态密度图和能带图, 得到非化学计量比的存在对 TiC 性质的影响, 并与文献报道的实验结果相吻合。

关键词: 非化学计量比; 碳化钛; 机械合金化; 第一性原理

中图分类号: TG 732

文献标识码: A

Study of the structure of the nonstoichiometric of TiC based on castep software

HE Zhan-wen, ZHANG Yan

(1. School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China,

2. College of Information Science and Engineering, Wuchang Institute of Technology, Wuhan 430065, China)

Abstract: Because of its many excellent physical and chemical properties TiC caused widespread concern in many areas, and is widely available. However, its high melting point, and firing difficult, to some extent limited its development and application. Related data presented herein is based on density functional theory, and the use of first-principles pseudopotential method combines the Materials Studio CASTEP calculation module, first build a normal valence TiC lattice model and structure optimization calculation to obtain the energy and density of states. Then the construction of non-stoichiometric TiC lattice model, optimize the structure and lattice constants calculation to obtain its energy band diagram and the density of states. Comparison of the final non-stoichiometric ratio of three different structures TiC band diagram and the density of states and valence TiC normal density of states and energy band diagram can get the effect of the presence of non-stoichiometric ratio on TiC in nature and with the results coincide with literature reports.

Key words: nonstoichiometric compound; TiC_x; mechanical alloying; the first principle

1 引言

近代晶体结构的理论与实验研究表明,具有化学计量比与非化学计量比的化合物都是普遍存在的,且非化学计量比化合物的存在更为普遍。非化学计量比化合物往往由于各种缺陷的存在,在光、电、声、磁、力、热等方面呈现特殊的性质,使得非化学计量比化合物成为一种很好的功能材料。因此对非化学计量比化合物的研究具有极大的意义。

非化学计量比化合物(Non-stoichiometric Compound)是指偏离化学式的化合物,化合物中化学成分与晶体结构中的原子没有一个固定的比例,所以它的化合价并不是整数^[1]。在化合物的晶胞中的空位对性能有十分明显的影响,从而非化学计量化合物也显示出了不同一般的性能,而有很多典型的非化学计量化合物,因为在硬度方面有良好的表现引起人们的关注。这些物质的具体细化分类对材料科学的研究以及发展有十分重大的含义。根据近现代的实验研究成果,人们发现非化学计量比化合物在科研以及现实生活中的意义和用处越来越大。而且因为这些化合物独特的内部分子排列结构,使得由这些化合物组成的物质在很多方面都有优异的性能,但是非化学计量化合物的形成必须满足一定的条件即: $0.41 < RX/RM < 0.59$,其中 RM 与 RX 分别表示金属原子的原子半径和非金属原子的原子半径^[2]。由于晶胞中空位的作用,使得非化学计量化合物在很多方面表现出优异的性能。金属碳化物、氮化物是常见的非化学计量化合物,在硬质结构材料性能优良,因而受到广泛关注。其中过渡金属与碳、氧、氮、硫、硼、氢的立方化合物和一些三元化合物都是典型的非化学计量化合物。

表 1 为一些是金属和非金属的原子 X(X=N,C)与金属原子(用 M 表示)的原子半径数值的比值。

表 1 部分金属原子半径以及非金属原子 X(X=C,N)与金属原子 M 的原子半径比

元素	RM/nm	RC/RM	RN/RM
Ti	0.1467	0.526	0.504
Cr	0.1267	0.609	0.584
Al	0.1430	0.540	0.517
C	0.0772		
N	0.0740		

由表 1 可知, $0.41 < RC/RTi < 0.59$,可以形成非化学计量 TiC_x 。

通过基于密度泛函理论的第一性原理,利用材料分析计算软件 Materials Studio 中的 CASTEP 模块对非化学计量比 TiC 和化学计量比 TiC 的晶体结构进行了模拟构建,并优化其晶胞结构,通过运算得出其态密度曲线和能带图。在对比了相关的实验数据^[3]之后,发现与计算结果相吻合,证实计算结果可靠。说明通过形成非化学计量比碳化钛的确可以提高碳化钛的韧性,降低了烧结温度。

2 实验方案

实验中主要利用 CASTEP 软件,对正常化学计量比的 TiC 和非化学计量比 TiC 进行带结构和态密度这两项计算。在利用 CASTEP 对非化学计量比 TiC 进行能量和态密度计算的过程中难点主要在于非化学计量比 TiC 晶胞模型的构建。这个过程需要先构建正常化学计量比 TiC 的晶胞模型,然后根据所要计算的非化学计量比 TiC 中 Ti 与 C 的摩尔比再从已构建好的模型中拿掉相应的原子,使其达到所需要的原子摩尔比,然后对结构进行优化,再设置计算参数开始计算。通过对 Ti 与 C 的摩尔比为 1:0.5 的 $TiC_{0.5}$ 非化学计量比化合物与正常化学计量比 TiC 相比,计算得到的能带结构图及态密度图进行分析(见图 1—图 6),并进行比较,根据能带结构图及态密度图中所呈现的数据得出结论。

3 实验结果与讨论

构建一个晶格的结构,需知道该晶体的空间群、晶格参数、以及晶体里面的原子坐标。TiC 是面心立方 NaCl 结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 代号为 225,晶体里面一个原胞有两个原子,Ti 原子和 C 原子的分数坐标分别为(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2),本文采用的是初基原胞计算,它的大小为 20.313,实验研究的计算结果见图 1—图 6。

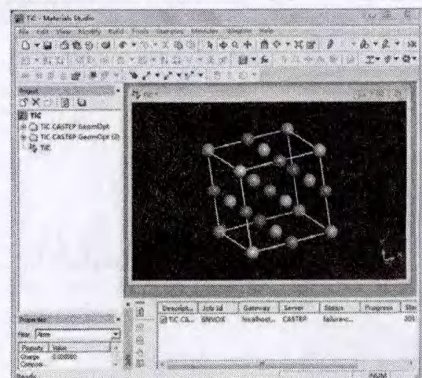


图 1 化学计量比 TiC 结构

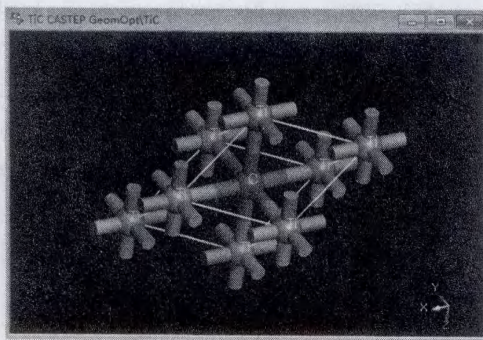
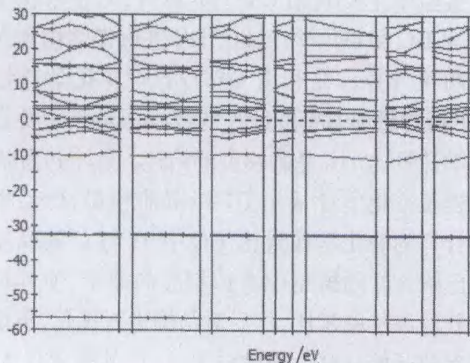
图2 非化学计量比 TiC_{0.5} 结构

图3 TiC 能带图

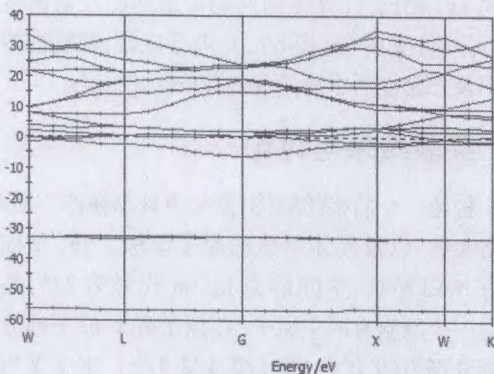
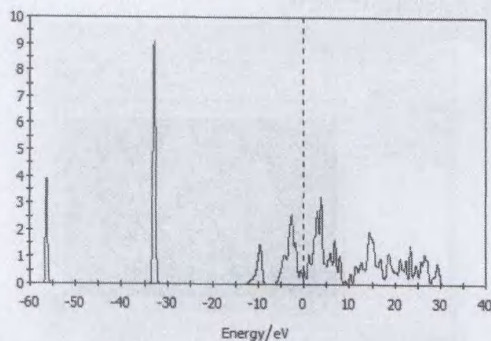
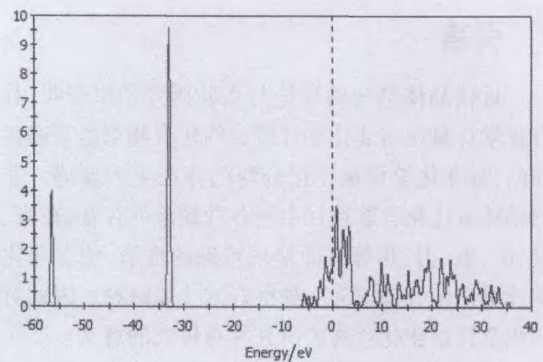
图4 TiC_{0.5} 能带图

图5 TiC 态密度图

图3和图4是TiC与TiC_{0.5}的能带图,能带是

图6 TiC_{0.5} 态密度图

用来说明在晶体中电子的运动情况,价电带一般是值在0K时,固体材料里面的电子所含有的最高的能量。在导带中,电子的能量的范围一般高于价带,从而在传导带中的电子都可以在材料之外的电场中发生运动从而形成电流。从正常价态的TiC和非化学计量比的TiC_{0.5}能带图中可以看出,在-2eV附近能带图中能带的密集度不断减小。说明当化合物中C的含量降低时,Ti-C键的浓度降低,而Ti-C键具有很强的键能,最终导致TiC的烧结温度降低,这与实际实验得到的结果相吻合。

图5和图6是态密度图。TiC_{0.5}态密度图是软件所模拟的非化学计量比TiC_{0.5}态密度图。通过对图5和图6的分析,可以推测出所测物质中的化学元素和他们的价态。从TiC和TiC_{0.5}的态密度图中可以看出随C含量的降低,-3eV附近成键峰逐渐变小,说明Ti-C键的浓度逐渐降低。在Fermi能级附近,出现空位峰,随空位浓度的增加,峰逐渐变大。由此可以看出,随着空位浓度的增加Ti-C的金属性也有所增加,具体表现为强度硬度基本不变,而韧性增强,与已知事实一致。

在分析能带图和态密度图的时候发现如下规律,能带越平稳的地方,态密度图的峰值越大,能带跨度越大,则在态密度图中,图像的峰跨过得能量范围越宽广,相应峰值的变化也越平稳。总之,能带越平,态密度图越尖锐,能带跨度越大,态密度越平滑,离域性越强。

利用第一性原理,通过CASTEP软件计算可以得出TiC的体积模量为321GPa,在C所占百分比变小的同时,它的体模量也在变小,也就是说硬度也在降低。而非化学计量比的TiC_{0.5}体模量为153GPa。这个数据的变小主要是因为TiC_{0.5}中存在着空位,由于这些空位的存在使得整个材料内

(下转第30页)

进行配准,避免了因工件摆放而出现的角度偏移和位置平移所导致的匹配误差,从而获得很高的识别率;采用两级距离测度的误差评价方法,分别快速地进行粗匹配和精确匹配操作,不仅加快了配准地速度,而且提高了识别准确率。实验结果表明,本文提出的方法快速有效,不仅能满足工业生产的实时检测要求,而且具有一定可扩展性,能应用到不同类别的块状工件检测当中去。同时必须指出的是,在模板库的制作过程中,当模板之间相似时,可能会导致后续的样品识别过程出现误匹配的情况。这里可以引入视觉注意的思想,来考察模板间的相似性,在样品配准过程中,重点关注模板间存在差异地部分,从而进一步提高识别的准确性。

参考文献:

[1] Papari G, Petkov N. Edge and line oriented contour detection: State of the art[J]. *Image & Vision Computing*, 2011, 29:79-103.

[2] 郝麟,冯少彤,聂守平. 利用深度和灰度图像实现三维目标的识别与分类[J]. *光电子. 激光*, 2010, 21(2):312-317.

[3] 周会成. 线结构激光三维视觉检测系统及其关键技术研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2001.

[4] 王科俊,熊新炎,任楨,等. 高效均值滤波算法[J]. *计算机应用研究*, 2010, 27(2):434-438.

[5] Men An, Zhiguo Jiang, Danpei Zhao. High speed robust image registration and localization using optimized algorithm and its performances evaluation[J]. *Journal of Systems Engineering and Electronics*, 2010, 21(3):520-526.

[6] Feng Jing, Ma Long, Bi Fukun, et al. A coarse-to-fine image registration method based on visual attention model[J]. *Science China(Information Sciences)*, 2014, 12:122-131.

[7] 李原,徐德,谭氏,等. 基于 Hausdorff 距离的工件焊缝接头类型识别[J]. *高技术通讯*, 2006, 16(11):1129-1133.

[8] 蔡哲元,余建国,李先鹏,等. 基于核空间距离测度的特征选择[J]. *模式识别与人工智能*, 2010, 23(2):235-240.

(上接第 26 页)

部的能量变小,与此同时,空位也会让材料中产生出键能不强的 Ti-Ti 键,而这种脆弱的金属键让 TiC 在保持硬度和强度的同时增加了足够的韧性同时还可以极大的降低 TiC 的烧结温度。

4 结论

笔者利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势法,通过理论计算在结合文献[3]的实验数据,对非化学计量比 TiC_x 的结构性能进行研究,得出如下结论。

(1) 非化学计量比 TiC_x 在理论上可以形成,并且在常温下能保持稳定的状态。

(2) TiC_x 的能量处于 -56 eV -36 eV 之间,态密度在 -2eV 的地方达到峰值。

(3) 随着非化学计量比的 TiC_x 形成可以有效的增加韧性并保持强度硬度不降低,同时也可以降低 TiC 的烧结温度。

参考文献:

[1] 牛明勤,范莹莹. 一种非化学计量钛氧化物的制备和表征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*; 2003(05).

[2] Liu L M, Liu H, Ye F, et al. Microstructure and Mechanical Properties of the Spark Plasma Sintered Ta₂C Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2012, 39: 4707-4713.

[3] 孙金峰. MA 制备非化学计量比 TiC_x 和 TiN_x 及其烧结特性的研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2009.