



Estabilidad relativa del compuesto carburo de titanio TiC: un estudio mediante DFT

Relative Stability of Titanium Carbide TiC Compound: a DFT Study

R. E. Báez C.^a, J. H. Díaz F.^b, M. J. Espitia R.^{b*}

^a Departamento de Física, Universidad Pedagógica Nacional

^b Grupo GEFEM, Universidad Distrital Francisco José de Caldas

Recibido julio 15 de 2013; aceptado diciembre 30 de 2014.

Resumen

En este trabajo, ejecutamos cálculos de primeros principios para determinar las propiedades estructurales y electrónicas del carburo de titanio TiC en las estructuras cúbicas *NaCl*, *zincblenda* y *CsCl*. Los cálculos se realizan usando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas en la versión de potencial completo (FP-LAPW), dentro del formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para la descripción de la interacción electrón-electrón, se emplea la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Encontramos que la fase más estable es la *NaCl* y que el compuesto puede pasar a las estructuras *zincblenda* y *CsCl* mediante la aplicación de una presión externa. A partir de la densidad de estados (DOS), se encuentra que el compuesto presenta comportamiento metálico debido a la hibridación de los orbitales d-Ti y p-C y que el compuesto no exhibe propiedades magnéticas.

Palabras clave: DFT, LAPW, GGA y TiC.

Abstract

In this work, we execute first principles calculations to determine structural and electronics properties of the titanium carbide TiC in rock salt, *zincblenda* and *CsCl* phases, using the Linearized Augmented Plane Wave method in the Full-Potential version (FP-LAPW), within the formalism of the theory of density functional (DFT). We also have used the Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange-correlation potential. We found that the most stable phase is the rock salt and that the compound can turn into the *zincblenda* and *CsCl* structures by applying an external pressure. From the density of states (DOS), we found that the compound exhibits metallic behavior, due to hybridization of orbitals d-Ti and p-C, but it does not exhibit magnetic properties.

Keywords: DFT, LAPW, GGA y TiC.

1. Introducción

El carburo de titanio es un compuesto típico de material de transición, se ha encontrado que este compuesto tiene una combinación inusual de excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas y térmicas, que los hacen atractivos para diversas aplicaciones científicas y

tecnológicas [1,2,3]; en particular se ha encontrado que el carburo de titanio TiC posee alto punto de fusión, dureza extrema, alta resistencia al desgaste, la corrosión y la oxidación, buena conductividad térmica y eléctrica [3,4,5,6]. Debido a estas propiedades el TiC es de gran importancia actual en estudios teóricos y experimentales y en aplicaciones prácticas. En este trabajo

* mespitia@udistrital.edu.co

Este trabajo es publicado por la Sociedad Colombiana de Física y distribuido en open Access según los términos de la licencia Creative Commons Attribution

estudiamos, en el marco de la teoría del densidad funcional DFT, las propiedades estructurales y electrónica del carburo de titanio TiC. En particular estamos interesados en determinar si además de la estructura NaCl puede haber otras fases cúbicas estables o metaestables para el TiC. Encontramos que, en efecto, la estructura NaCl es la fase más estable del compuesto TiC, lo cual concuerda con resultados teóricos previos [3]. Nuestros cálculos fueron ejecutados usando DFT utilizando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas y con la aproximación GGA. A 43,3 GPa, nuestros cálculos muestran la posibilidad de una transición de fase a alta presión a la estructura CsCl.

2. Detalles computacionales

Los cálculos se realizan dentro del marco de la teoría del funcional densidad (DFT por sus siglas en inglés) y usando el método ondas planas aumentadas y linealizadas potencial completo (FP-LAPW) como está implementado en el paquete WIEN2k [7]. Los efectos de correlación e intercambio de los electrones se tratan usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [8]. En el método LAPW la celda se divide en dos tipos de regiones, las esferas atómicas centradas en los sitios nucleares y la región intersticial entre las esferas no superpuestas. Dentro de las esferas atómicas las funciones de ondas se reemplazan por funciones atómicas, mientras que en la región intersticial, la función se expande en ondas planas. La densidad de carga y los potenciales se expande en armónicos esféricos hasta $l_{max}=10$ (l_{max} es el número cuántico orbital), dentro de las esferas atómicas la función de onda en la región intersticial se expande en ondas planas con un parámetro de corte $K_{max} = 8/R_{mt}$ donde R_{mt} es el radio más pequeño de la esfera atómica en la celda, K_{max} es la magnitud del vector k más grande de la red recíproca en la primera zona de Brillouin y limita la energía cinética de las ondas planas $\hbar^2 k^2 / 2m$, donde $|k| \leq k_{max}$. Para asegurar convergencia en la integración de la primera zona de Brillouin se utilizaron 1400 puntos, lo que corresponde a 56 puntos k en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin para las fases NaCl, CsCl y Zinblenda. Las integrales sobre la zona de Brillouin se resuelven usando la aproximación especial puntos k de Monkhorst-Pack [9]. La autoconsistencia se logra exigiendo que la convergencia de la energía total sea menor que 10^{-4} Ry. Para la expansión del potencial en la región intersticial, se considera $G_{max} = 12$, donde G_{max} es la magnitud del vector G más grande en toda la red recíproca y da el tamaño de la

densidad de carga en la expansión de Fourier en la región intersticial entre las esferas atómicas no superpuestas centradas en sitios nucleares. Los radios *Muffin-tin* fueron de 1.6 Bohr para el C y 1.9 Bohr para Ti. Los cálculos se realizan teniendo en cuenta la polarización de espín, con el fin de verificar posibles propiedades magnéticas del material.

3. Resultados

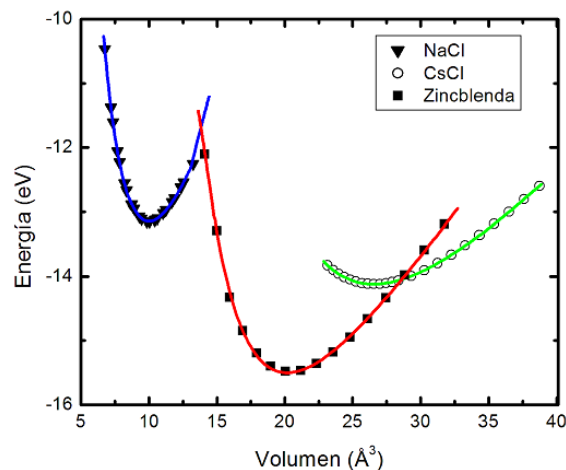


Fig. 3.1. Energía total en función del volumen para las tres estructuras estudiadas del compuesto TiC.

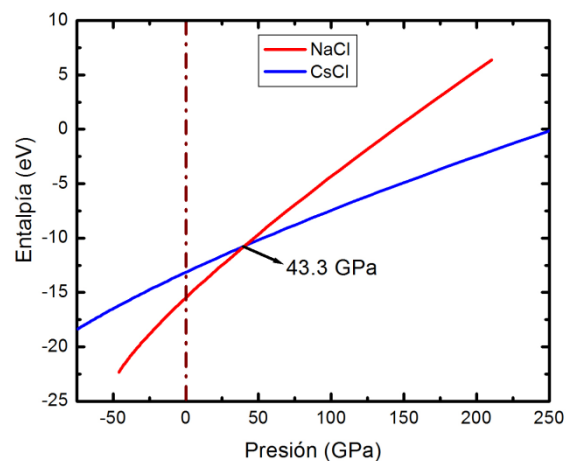


Fig. 3.2. Entalpía en función de la presión para el TiC las fases NaCl y en la posible estructura CsCl con una presión de transición de 43.3 GPa.

La Figura 3.1 muestra las curvas de energía total como una función del volumen y ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan para cada una de las fases estructurales consideradas en el presente estudio. Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad o número de moléculas en celda unitaria del

TiC. Hemos tomado como cero la suma de las energías de los átomos neutros del Ti y C aislados. Por consiguiente, el valor absoluto del mínimo de la energía de cada curva, es la energía de cohesión E_0 del TiC en la fase correspondiente. En la figura 3.1 se observa que cada estructura considerada es metaestable, ya que existe un mínimo de energía en la curva correspondiente. La fase estructural más estable calculada en el estado base ($T=0$ °K) es la cúbica tipo NaCl, debido a que su valor mínimo de energía es el más bajo de todas las curvas examinadas. Los parámetros de red de la estructura en el equilibrio a , el módulo de volumen (B_0) y otros parámetros estructurales de las tres fases consideradas son mostrados en la Tabla 1.

Tabla No. 1: Parámetro estructurales del TiC en las tres fases estudiadas. La constante de red a , el volumen de la celda unitaria V el módulo de volumen B_0 y la energía de cohesión E_0 .

TiC				
Estructura	NaCl		Zincblenda	CsCl
	Calculado	Experimental	Calculado	Calculado
a (Å)	4,32	4,33 [10] 4,27 [11]	4,73	2,72
V (Å ³)	20,17	-	26,54	9,99
B_0 (GPa)	262	252 [12]	167,5	424,9
E_0 (eV)	-15,50	-	-14,11	-13,14

La constante de red calculada en la fase NaCl concuerda bastante bien con los valores reportados experimentalmente, ya que difieren en menos del 1% y el módulo de volumen en la fase NaCl es bastante alto, lo que confirma que este material posee alta dureza y lo hace atractivo para posibles aplicaciones a altas temperaturas y en recubrimientos duros. Por otro lado; la curva correspondiente a la fase más estable NaCl se cruza con la curva de la estructura zincblenda de mayor volumen de equilibrio, indicando transición de fase a baja presión de la estructura NaCl a la zincblenda. Adicionalmente, la curva correspondiente a la fase NaCl se cruza con la curva de la estructura CsCl de menor volumen de equilibrio, lo que indica una transición de fase a alta presión. La energía mínima E_0 del TiC en la fase CsCl es 2,36 eV/(fórmula unidad) más alta que la correspondiente a la fase NaCl, lo que impide que espontáneamente haya un cambio de fase y por lo tanto la transición de fase en el compuesto se debe inducir aplicando una presión externa. Para describir la

transición de fase, calculamos la entalpía en función de la presión para cada estructura a $T=0$ °K. Al sobreponer las rectas de entalpía en función de la presión, como muestra la Fig. 3.2, obtenemos un valor de $P_T = 43,3$ GPa para la presión de transición. Nótese que antes de la transición ($p < P_T$) el valor más bajo de la entalpía corresponde a la fase NaCl, indicando estabilidad relativa de esta fase en ese rango de presiones. Mientras que después de la transición ($p > P_T$) la fase CsCl tiene la entalpía más baja, confirmando su estabilidad en esta región del diagrama de fase. Durante la transición de fase se presenta una reducción del 49.5% del volumen, cuando pasa de 20,17 Å³ en la fase NaCl a 9,99 Å³ en la fase CsCl. También encontramos que el módulo de volumen del TiC en la fase CsCl aumenta significativamente respecto al módulo de volumen en la fase NaCl, lo que indica que la cristalización del TiC en la fase CsCl da como resultado un material mucho más duro que en la fase NaCl.

Propiedades electrónicas

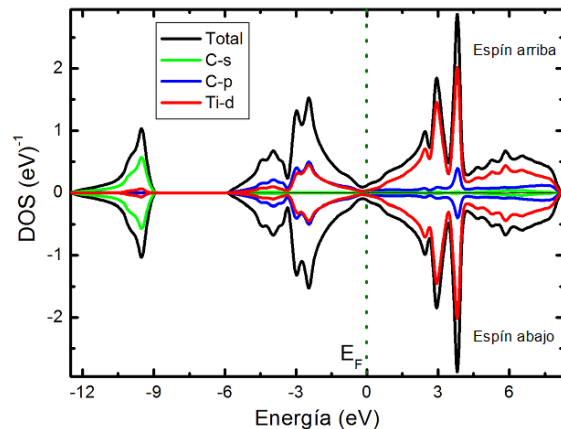


Fig. 2. Densidad de estados total y parcial del TiC en la fase NaCl en el volumen de equilibrio.

La Figura 2 muestra la densidad de estados total y parcial calculados en este trabajo para la fase más estable NaCl. El nivel de Fermi se coloca en el cero de la energía. Las curvas continuas de color negro indican la DOS total, las de colores verde y azul indican las contribuciones de orbitales s y p del átomo de carbono respectivamente y la contribuciones del orbital d del titanio se indica con color rojo. Por debajo del nivel de Fermi, en la figura 2, la región comprendida entre ~ -12 eV y ~ -9 eV está gobernada principalmente por el orbital s -C y una pequeña contribución del orbital d -Ti. La región comprendida entre ~ -6 eV y el nivel de Fermi

la contribución a la DOS total se debe a la hibridación de los orbitales p-C y d-Ti en la misma proporción, estos mismo orbitales gobiernan la banda de valencia justo debajo del nivel de Fermi, mientras que la banda de conducción justo arriba del nivel de Fermi se debe principalmente al orbital d-Ti. Además en esta fase el compuesto presenta un gap intrabanda de aproximadamente ~ 3 eV de ancho, lo que abre la posibilidad de que el compuesto TiC pueda exhibir propiedades ópticas.

El compuesto presenta un comportamiento metálico, debido a los orbitales d-Ti y p-C que atraviesan el nivel de Fermi. De acuerdo a la teoría propuesta por S. H. Jhi et al [13], el acoplamiento entre los estados metálicos d-Ti y no metálico p-C resultan en un fuerte enlace covalente responsable de la alta dureza del compuesto.

4. Conclusiones

Utilizamos cálculos de primeros principios para determinar la estabilidad relativa y las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto carburo de titanio TiC. Encontramos que la constante de red calculada, está en buen acuerdo con los datos experimentales. El valor del módulo de volumen calculado en la fase NaCl es bastante alto, lo cual significa que este material es muy rígido. Esta propiedad se debe a los fuertes enlaces covalentes entre los átomos d-Ti y p-C. Esto confirma que el material posee alta dureza. A partir de la densidad de estados, encontramos que el compuesto presenta comportamiento metálico debido a la hibridación de los orbitales p-C y d-Ti que atraviesan el nivel de Fermi, el material no exhibe propiedades magnéticas. Encontramos que el material TiC puede pasar de la fase NaCl a la fase CsCl aplicando una presión externa, siendo la presión de transición 43,3 GPa.

Referencias

- [1] Y. Yang, H. Lu, C. Yu, J. M. Chen. *Journal of Alloys and Compounds*, **485**, 2009, pp.542–547
- [2] X. H. Zhang, D. X. Liu, H. B. Tan, X. F. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 2009, pp.2315–2321.
- [3] Fang Li Hong, Wang Li, Cong Jian-hong, Dai Hong-shang, Miao De-zhuang. *Trans. nonferrous met. soc. China*, **20**, 2010, pp. 857-862
- [4] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, H. Aourag. *Journal Physic Condensed Matter*, **14**, 2002, pp.10237–10249
- [5] Wang Z. Q., Liu X F., Liu Y. H., Zhang J Y., Yu L N., Bian X. F. *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, **13**, 2003, pp. 790-793.
- [6] Song M. S., Huang B., Zhang M. X., Li G. J. *Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **27**, 2009, pp. 584-589.
- [7] Blaha P., Schwarz K., Madsen G, Kvasnicka D. Luitz J. WIEN2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology) 2009. ISBN 3-9501031-1-2
- [8] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M., *Physical Review Letter*, **77**, 1996, pp.3865–3868.
- [9] Monkhorst Hendrick, Pack James. *Physical Review B*, **13**, 1976, pp. 5188-5192
- [10] Dunand A., Flack H. D. Yvon K. *Phys Rev B*, **31**, 1985, pp. 2299-2315.
- [11] W. Wolf, R. Podloucky, T. Antretter, F.D. Fischer, *Philos. Mag. B*, **79**, 1999, pp. 839–858.
- [12] Liu L. M., Wang S. Q., Ye H. Q. *Journal Surface Science*, **550**, 2004, pp. 46-56.
- [13] S. H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen. *Nature*, **399**, 1999, pp. 132–134.