

PROPIEDADES DE CARBUROS BINARIOS CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN EN FASE NaCl Y CsCl

Edison F. Cudris G.¹, John H. Diaz F.^{1*}, Miguel J. Espitia R.²

1: Maestría en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

2: Doctor en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

* Contacto: jhdiazf1@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos binarios TiC y VC en las fases de cristalización NaCl (fase B1) y CsCl (fase B2). Se calcula la energía de cohesión, el volumen de equilibrio, el módulo de volumen, la densidad de estados y la estructura de bandas. Los cálculos se realizan a partir de primeros principios basados en la teoría del funcional densidad (DFT), se empleó la ecuación de estado de Murnaghan para ajustar los datos de la energía de cohesión en función del volumen, para obtener el valor de la constante de red óptima y el módulo de volumen para cada una de las estructuras. Reportamos carácter metálico en los compuestos estudiados, lo cual atribuimos principalmente a las contribuciones de los orbitales *d* de los metales de transición. La densidad de estados se calcula para las dos posibles orientaciones de spin y se observó que las densidades de estados son iguales entre sí. Esto lleva a la conclusión de que el momento magnético de los dos materiales es cero en la fase NaCl.

Palabras Claves: *Energía de cohesión, Volumen de equilibrio, Módulo de volumen, Densidad de estados, Estructura de bandas, DFT, Metales de transición*

ABSTRACT

In this paper we study the structural and electronic properties of TiC and VC binary compounds in NaCl crystallization phases (phase B1) and CsCl (B2 phase). Binding energy, equilibrium volume, module volume, the density of states and the band structure was calculated. The Murnaghan state equation was used to fit the data of cohesive energy as a volume function to obtain the value of the lattice constant and optimal bulk modulus for each one of structures. Metallic character on the studied compounds is reported, which is mainly attributed to the contributions of *d* orbitals of transition metals. The density of states is calculated for the two possible orientations and spin density finding that the states are equal. It leads conclude that the magnetic moment of the two materials is zero in phase NaCl.

Keywords: *Cohesive energy, Equilibrium volume, Bulk modulus, Density of states, Band structure, DFT, Transition metals.*

1 INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales de transición en aleaciones con elementos del grupo IV-A despierta interés en diferentes grupos de investigación alrededor del mundo, debido a sus interesantes aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo los compuestos conformados por metales de transición Ti y V en aleación con C, son extremadamente duros, resistentes a la corrosión y con alto punto de fusión, lo que los hacen ideales en la industria metalúrgica. Además, el tiempo de duración y resistencia de herramientas de corte diseñadas con estas aleaciones, la resistencia del material frente al ataque químico, el bajo coeficiente de fricción y la variedad de colores de estos carburos, los hacen llamativos para aplicaciones decorativas en diversas áreas de la industria de recubrimientos y la tecnología de los materiales cerámicos [1,2]. Estas características fisicoquímicas se presentan por la fuerte hibridización entre las capas electrónicas incompletas $3d-4d$ de los metales de transición, y los orbitales s y p del elemento no metálico. Curiosamente estos compuestos muestran conductividad comparable con los metales de transición puros, esta característica se espera en estructuras cristalinas asociadas a enlaces iónicos [2]. Por tanto el conocimiento de las propiedades estructurales y electrónicas de compuestos binarios de metales de transición en aleación con elementos del grupo IV-A se hace muy interesante en los grupos de investigación dedicados al estudio de materiales.

El estudio teórico de los sólidos cristalinos, involucra la utilización de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), como herramienta para el cálculo de la densidad electrónica y la energía de cohesión del material. En estudios de primeros principios, la DFT independiente del tiempo es una teoría válida en el análisis de estas propiedades [3], es así como en el presente trabajo se utiliza este modelo para conocer: la energía de cohesión (E_{coh}), la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas de los compuestos binarios TiC y VC en las fases de cristalización NaCl (B1) y CsCl (B2).

2 METODOLOGÍA

Los cálculos estructurales y electrónicos de los compuestos binarios de metales de transición Ti y V con el C en las fases NaCl y CsCl, se realizaron dentro del formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) [3], empleando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para la energía de intercambio y correlación, en la parametrización Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [4]. Para la expansión de la función de onda, se utilizó el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (FP-LAPW) en su versión de potencial completo, tal como esta implementado en el código computacional WIEN2k [5]. Se escogió un valor de -6.0 Ry para la separación energética entre los estados de valencia y de core. El número de puntos k que se tomaron como muestreo de la zona irreducible de Brillouin fue de 165 para la realización de las integrales. El máximo valor de l para expandir la función dentro de la esfera Muffin-Tin fue limitado hasta $l_{\text{max}} = 10$. Para alcanzar la convergencia en los valores propios de la energía, la función de onda en la región intersticial se expandió hasta el valor $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7$, valor este que determina el tamaño de la base de las funciones de onda. El criterio de convergencia para la energía que se usó fue de 0.0001 Ry. Los radios de Muffin-Tin que se utilizaron en los cálculos fueron $R_{\text{Ti}} = 2,0$; $R_{\text{V}} = 1,96$; $R_{\text{C}} = 2,0$; todos en unidades atómicas (a.u.).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las estructuras cristalinas que se estudiaron para el TiC y el VC, se muestran en la figura 1. La energía de cohesión de los materiales, se obtiene de la diferencia entre la energía total del compuesto y la suma de energía total de cada uno de los átomos aislados, calculadas con los mismos parámetros. De esta manera haciendo un ajuste con la ecuación de estado de Murnaghan [6] a los datos encontrados para la energía de cohesión y el volumen de la celda, se obtiene la curva de energía contra volumen de la celda primitiva, que permite encontrar las propiedades estructurales de los compuestos en sus diferentes fases.



Figura 1. Celdas convencionales para las fases NaCl y CsCl.

En la figura 2 se muestran las curvas de energía de cohesión vs volumen, calculadas para el TiC en las dos fases de estudio.

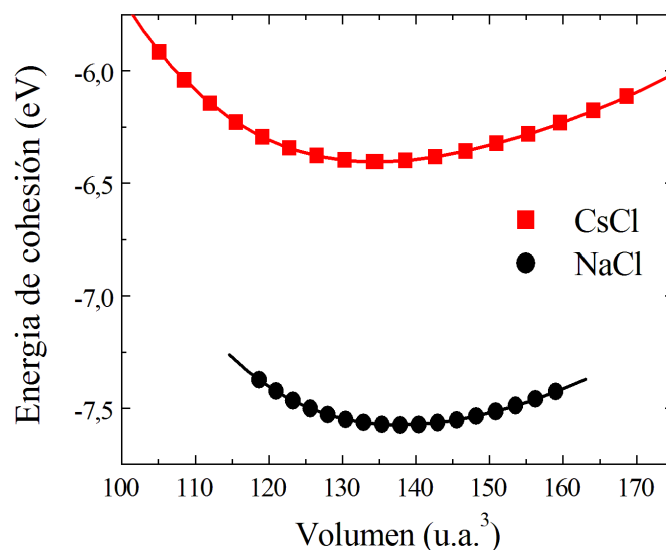


Figura 2. Energía de cohesión en función del volumen de la celda, para el compuesto TiC en las fases NaCl (B1) y CsCl (B2). Los puntos son los valores de volumen para los cuales se hizo el cálculo y la línea corresponde al ajuste mediante la ecuación de Murnaghan.

Se puede apreciar en la figura 2, que la fase NaCl es la fase de cristalización más estable para este compuesto. La fase CsCl es una estructura metaestable; se observa que no es posible una transición de fase inducida por presión (a $T=0$) entre las estructuras NaCl y CsCl. En la Tabla 1 se observa que los valores encontrados para la constante de red y para la energía de cohesión comparados con los reportes experimentales, difieren en menos del $\sim 1\%$ para la constante de red y en menos del $\sim 7\%$ para la energía de cohesión. Estos resultados obtenidos con la DFT, muestra que esta teoría es válida para el cálculo de las propiedades estructurales de estos carburos. Se observa que la fase NaCl (fase más estable) tiene un módulo de volumen mayor que el de la fase CsCl.

Tabla 1. Parámetros estructurales para el TiC en las fases NaCl (B1) y CsCl (B2).
En unidades atómicas (u.a.).

Parámetros	Fase NaCl	Fase CsCl
Constante de red, a (a.u.)	8,201 (8,18 [7])	5,125
Volumen celda, V (a.u. ³)	137,8	134,6
Módulo de volumen, B_0 (GPa)	251,7	211,7
Energía de cohesión, E_{coh} (eV)	-7,55 (-7,04 [7])	-6,40
Longitud de enlace (Å)	2,71	2,31

En la figura 3, se muestra la densidad de estados para el TiC en el volumen de equilibrio en la fase de cristalización más estable (NaCl) para ambas polarizaciones de espín. En la figura 3 el cero de energía se ha colocado en el nivel de Fermi. En esta figura, se observa el carácter metálico del material. Adicionalmente, se observan tres regiones bien demarcadas para la DOS total (línea negra). La primera región, para valores cercanos a los -10 eV, está conformada principalmente por los orbitales $2s$ del C (línea azul) y $4s$ del Ti (línea roja). La segunda región, para valores entre -5 a 0 eV, se conforma por los orbitales $2p$ del C (en azul) y orbitales $3p$ del Ti (en rojo). En la tercera región, por encima del nivel de Fermi, se aprecia una contribución considerable de los orbitales $3d$ del Ti a la densidad de estados total. También se observa, una brecha de energía interbandas de aproximadamente 3 eV (entre -10 y -5 eV). El ancho y la ubicación energética de esta pseudo-brecha es una característica común en la mayoría de los carburos basados en metales de transición [2]. Respecto a las características magnéticas, vemos que debido a la simetría de las curvas de la DOS para ambas polarizaciones de spin, se obtiene el mismo número de electrones para cada contribución de spin. Esto implica que el momento magnético total de la celda unitaria (MMCU) es cero.

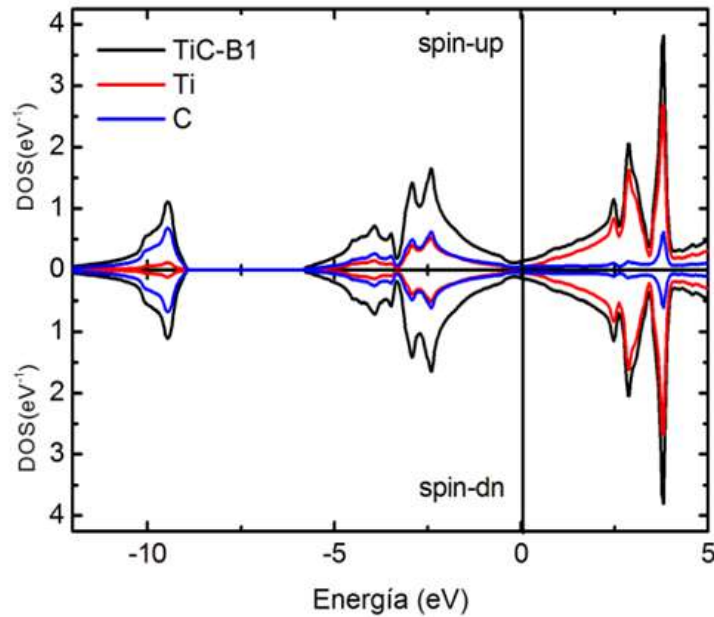


Figura 3. Densidad de estados total (DOS, línea negra) y parcial (pDOS) para la estructura NaCl del compuesto TiC. La línea roja muestra la DOS debida a todos los orbitales de Ti y la azul al DOS debida a todos los orbitales del C.

En la figura 4 se muestran las bandas de energía calculadas a lo largo de algunos caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para el TiC en la fase NaCl, nótese el comportamiento metálico del TiC en la estructura NaCl. Esto coincide con reportes experimentales de este compuesto [7,8].

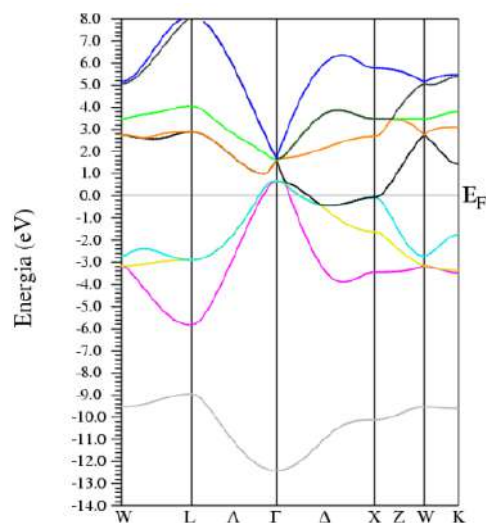


Figura 4. Estructura de bandas del TiC en fase B1.

La energía de cohesión calculada para el carburo de vanadio (VC) en las fases NaCl (B1) y CsCl (B2) se muestra en la figura 5, y en la Tabla 2 se muestran los parámetros de estructura encontrados para el compuesto VC en dichas fases. Se aprecia en dicha figura 5, que la fase de cristalización más estable para el compuesto VC es la fase NaCl (B1). No se evidencia la posibilidad de transición por presión a $T=0$ entre las fases NaCl y CsCl. En la Tabla 2, se observa que la energía de cohesión calculada difiere aproximadamente en un 4%, respecto al reporte experimental, y la constante de red difiere del valor experimental en menos del 1%.

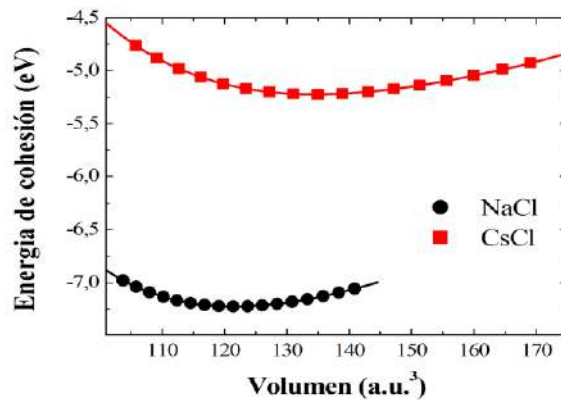


Figura 5. Energía de cohesión en función del volumen de la celda, para el compuesto VC en fases B1 y B2.

Tabla 2. Parámetros estructurales del VC en las fases NaCl y CsCl. Los valores experimentales se reportan entre paréntesis.

Parámetros	Fase NaCl	Fase CsCl
Constante de red a (a.u.)	7,865 (7,905[8])	4,89
Volumen, V_{\min} (a.u. ³)	121,6	117,2
Módulo de volumen, B_0 (GPa)	307	284
Energía de cohesión, E_{coh} (eV)	-7,20 (-6,93[8])	-5,22
Longitud enlace (Å)	2,07	2,21

En la figura 6 se muestra la densidad de estados total y parcial para la fase de cristalización más estable (fase NaCl) del VC, calculada en su volumen de equilibrio. Se observa en la figura 6, que el material tiene un comportamiento metálico; También se observa que la DOS total del compuesto (en negro) se divide en tres regiones bien demarcadas. La primera región con valores en energía inferiores a -10 eV, la segunda con valores cercanos entre -7 y -3 eV, y la tercera región cuyos valores en energía se encuentran mayoritariamente por encima del nivel de Fermi. Aquí en la región tres, se aprecian dos picos conformados principalmente por los orbitales d del V. Las regiones uno y dos de la DOS total la conforman orbitales s y p del C, y orbitales p del V en mayor proporción. Nuevamente se observan las pseudo-brechas entre las bandas de energía, cuya característica es propia de estos carburos. Respecto a las características magnéticas, vemos que debido a la simetría de las curvas de la DOS para ambas polarizaciones de spin, se obtiene el mismo número de electrones para cada spin. Esto implica que el momento magnético de la celda unitaria (MMCU) es cero.

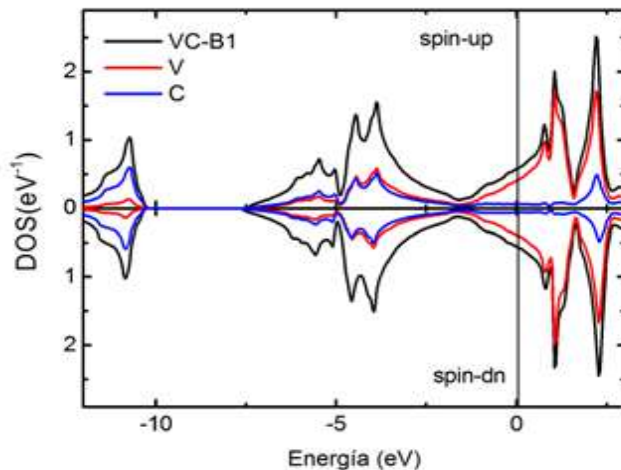


Figura 6. Densidad de estados total (DOS) y parcial (pDOS) del compuesto VC en fase NaCl.

En la figura 7 se muestran las bandas de energía del VC en fase NaCl, se aprecia el carácter metálico del compuesto.

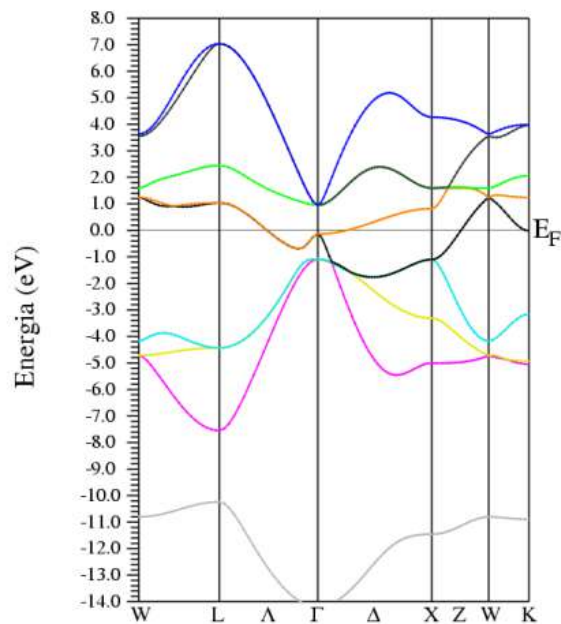


Figura 7. Estructura de bandas del VC en fase B1.

4 CONCLUSIONES

Se calcularon las propiedades estructurales y electrónicas de los carburos de titanio y vanadio en diferentes fases, empleando el método DFT en la aproximación GGA. Estos cálculos presentan un margen de error aceptable comparado con los valores reportados experimentalmente y dentro de los rangos de validez de la DFT. Se muestra el carácter metálico de los carburos con metales de transición en fase de cristalización NaCl. Este carácter se debe principalmente a la contribución de orbitales d-MT (metal de transición) en el nivel de Fermi, esta apreciable contribución hace que estos compuestos presenten una alta estabilidad estructural con un elevado valor del módulo de volumen y considerable energía de cohesión, lo cual puede hacerlos muy estables y por lo tanto ideales para aplicaciones en la industria metalúrgica. El momento magnético de ambos materiales en la estructura más estable (NaCl o B1) es cero.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Distrital y del Centro de Investigaciones y Desarrollo Científico de la Universidad Distrital.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nakamura K. and Yashima M., “Crystal structure of Na-Cl type transition metal monocarbides MC (M=V, Ti, Ta, Hf and Zr a neutron powder diffraction study”, *Material Science and Engineering*, Vol. 148, 69-72, 2008.
2. Tanmoy D., Sudipta D. and Mookerjee A., “Study of electronic and properties of metal and actinide carbides”, *Phys. Rev. B*, Vol. 367, 6-18, 2005.
3. Kohanoff J., “Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods”, *School of Mathematics and Physics, Queen’s University*, 23-25, 2005.
4. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., “Generalized Gradient Approximation”, *Made Simple*”, *Phys. Rev. Lett*, Vol. 77, 3865, 1996.
5. Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasniccka D. and Luitz J., “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, *Vienna University of Technology*, ISBN 3-9501031-38-1-2, 2001.
6. F.D. Murnaghan, “*Proc. Nat. Acad. Sci. USA*”, Vol. 30, 244, 1994.
7. Liu M., Wang S. Q. and Ye H. Q., “Adhesion and bonding of the Al/TiC interface”, *Surface Science*, Vol. 550, 46-56, 2004.
8. Zhang Y., Li J., Zhou L. and Xiang S., “A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition-metal carbides”, *Solid State Communications*, Vol. 121, 411-416, 2002.