

文章编号: 2096-1618(2024)01-0108-05

# 钨钼合金的电子结构和光学性质的研究

李叶古, 沈艳红, 虞游, 邓江, 韩玉娇, 杨运洲  
(成都信息工程大学光电工程学院, 四川 成都 610225)

**摘要:**采用基于密度泛函理论的第一性原理研究钨金属及其掺杂合金  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的电子结构和光学性能。电子结构的计算结果显示:随着纯 W 中掺入 Mo 的比例不断增加,其合金的整体费米能级上升,导带宽度变窄,热导率上升。光学性质的计算结果表明:随着 Mo 掺入比例的增加,其合金的介电常数先增大后减小,吸收范围减小,吸收强度降低,能量损失峰值减小,且曲线总体向低能方向移动。

**关键词:** W-Mo 合金;能带;态密度;光学性质;密度泛函理论

**中图分类号:** O472+.2

**文献标志码:** A

**doi:** 10.16836/j.cnki.jcuit.2024.01.016

## 0 引言

钨(W)、钼(Mo)作为过渡金属,均在一定条件下为体心立方(bcc)结构。钨、钼同属于VIB族元素,具有相似的物理性质。钨金属具有高熔点(约3695 K)、导热性好、高温强度大、低热膨胀系数等优越的工程性能;钼金属则具有高熔点(约2890 K)、超高压下结构稳定、韧性好、低膨胀系数、抗腐蚀性好等特点<sup>[1-5]</sup>。

因此,钨钼合金常被用于高温条件下火箭、飞机和导弹等高温构件,钨钼合金在碳中和技术及核聚变反应堆等领域也有很重要的应用<sup>[6-12]</sup>。为更好地研究钨钼合金的性能,通常通过不同的工艺制备相关合金并对其密度、强度、结合度、表面形貌等机械性能进行测定。如将半导体制造的纳米级平坦化技术<sup>[13]</sup>、化学抛光技术拓展并应用到 W-Mo 合金<sup>[14]</sup>、通过粉末冶金技术制备出 W-Mo 双金属材料<sup>[15]</sup>等。但对钨钼合金的电学、光学及磁性性质等方面并没有深入开展相关的研究。因此,将围绕钨钼合金中钼的含量比例对其电子结构及光学性质造成的影响进行研究,以理解钨钼合金中钼的含量比例对其光学性质产生影响的内在原因。

## 1 结构建模及计算方法

### 1.1 结构建模

钨钼合金使用的晶体结构是体心立方结构,空间群为IM-3M(229#),W的实验晶格参数分别为: $a=b=c=3.16\text{ Å}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ <sup>[16]</sup>,Mo的实验晶格参数分别

为: $a=b=c=3.14\text{ Å}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ <sup>[16]</sup>。利用相关参数建立钨的晶胞模型,体心立方结构每个晶胞含两个原子。掺入钼原子后采用超原胞结构(含4个原子),即在原胞基矢上扩展一个单元到 $2\times 1\times 1$ 超晶胞,再在此基础上利用 Mo 替换原有的 W 原子,分别实现  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  两种合金状态。

### 1.2 计算方法

使用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 程序包<sup>[17]</sup>,CASTEP 程序采用第一性原理赝势平面波原理,核心源于密度泛函理论,是目前进行电子结构计算较为准确的软件程序。在计算过程中,W 和 Mo 的原子之间的交换关联能利用的是广义梯度近似(GGA)下的PBE泛函。W 和 Mo 参与计算的价电子组态分别为  $5d^46s^2$  和  $4d^55s^1$ 。实验根据截断能和  $k$  点的收敛测算,截断能设置为340 eV, $k$  点网格设置为 $6\times 6\times 6$ 。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 结构优化

为在合金的成分变化过程中获得稳定的结构,实验分别对 W、 $W_{0.75}Mo_{0.25}$ 、 $W_{0.5}Mo_{0.5}$  进行结构优化。根据晶胞总能量最小原理获得使晶胞结构最稳定的晶格参数,以获得更精确可靠的计算结果。优化前后的晶格常数如表1,可以看出,在合金中增加 Mo 的含量后,晶格常数总体呈递减趋势,但并没有非常大的改变。引起这种现象的原因在于:两者晶体结构相似,而 W (0.140 nm)比 Mo(0.139 nm)的原子半径略大,但两者并没有非常大的差异<sup>[18]</sup>,Mo 原子比 W 原子略小的半径导致核间距离减小,因此在同一晶胞中,Mo 的比例越大,晶格常数越小。

收稿日期:2022-10-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11904037);四川省科技计划资助项目(2022NSFSC1796)

通信作者:沈艳红. E-mail: shyh@cuit.edu.cn

表 1 优化前后 W 掺杂 Mo 晶体结构的晶格常数 单位:Å			
晶格常数	W	W <sub>0.75</sub> Mo <sub>0.25</sub> (2×1×1)	W <sub>0.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> (2×1×1)
优化前	3.1600	3.1550	3.1500
优化后	3.1810	3.1801	3.1710

2.2 电子结构

如图 1 所示,从纯钨的能带结构中可以看出,费米能级直接穿过价带与导带,禁带消失,表现出典型的金属导电性。如果将图 2 中的 W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和图 3 中的 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 的能带结构图与图 1 中 W 的能带结构进行比较,发现 W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 两种合金的导带宽度明显变窄,这可能是由于在纯钨的晶体中掺入钼后导致电子密度发生变化,代表电子占据状态概率的费米能级上升进一步深入导带中。导带的深入使穿过费米能级的电子能带增多,费米能级以下的电子跃迁的路径相应变多。

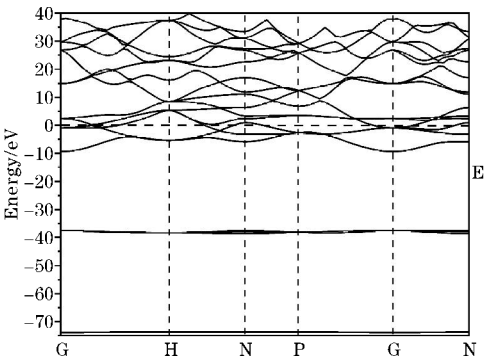


图 1 W 的能带结构

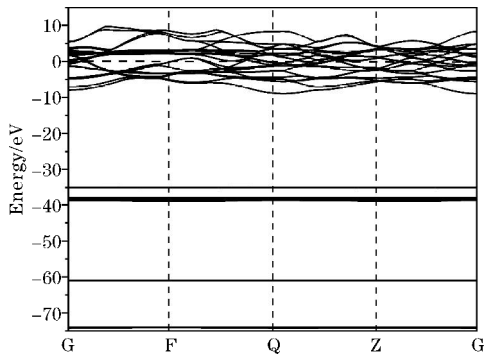


图 2 W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 的能带结构

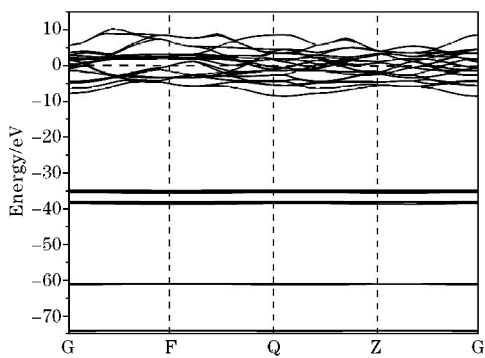


图 3 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 的能带结构

分析 3 种成分合金的能带结构,可以发现 W、W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 均在费米能级下聚集一定量的电子,这意味着电子跃迁的路径非常短,短程的电子跃迁将使钨钼合金有比较理想的热导率<sup>[19]</sup>。对比纯钨金属和钨钼合金,在加入钼元素之后,费米能级以下短程跃迁的电子增多,电子跃迁的路径增多,相应的热导率将会优于纯钨金属。

由总态密度(图 4)可以发现,当在纯钨金属中掺入不同比例的钼之后,W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 在 10~40 eV 的能量范围内的态密度的波形消失,对比分波态密度(图 5)很容易看出,该波形段由 W-p 轨道提供。在掺入钼后,Mo-p 轨道拥有比 W-p 更低的能量,故而使原有的 W-p 轨道向着更低能量方向明显移动,即导带发生明显的下降,这与从能带结构得出的结论一致。

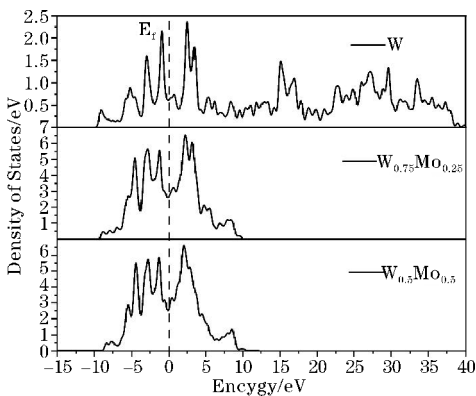


图 4 W、W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 总态密度

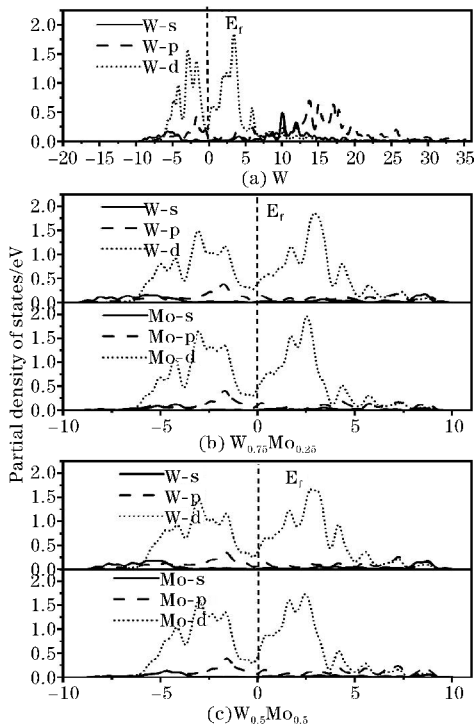


图 5 W、W<sub>0.75</sub>Mo<sub>0.25</sub> 和 W<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub> 分波态密度

在 $-10 \sim 10$  eV,  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的总态密度均分布在费米能级附近, 费米能级前后连续的态密度由 W-s、W-p、W-d 和 Mo-s、Mo-p、Mo-d 轨道杂化而成, 其中两个 d 轨道的贡献最大。结合钨钼合金的能带结构(图 2 ~ 3), 该区域内的电子分布参与电子跃迁。p-d 电子轨道的排斥效应会促使态密度图中价带向更高能量方向上移动, p-p 电子轨道的相互作用则会促使态密度图中价带向更低能量的方向上移动<sup>[20]</sup>。对比价带的最低能量位置, 可以发现, 随着 Mo-d 轨道的掺入, 参与 p-d 排斥效应的电子增多, p-d 排斥效应将会增强, 而 p-p 相互作用减弱, 使  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的价带整体向高能方向移动, 使其价带上移。

### 2.3 光学性质

对材料的光学性质进行研究, 了解材料的电子结构和杂质态的参与是否会对材料性能产生各种影响。在线性响应范围内, 光的复介电函数  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  反映固体材料宏观光学响应函数的变化特征, 虚部表征电子能级间跃迁能量的损耗。虚部峰值大小为损耗程度, 位置为损耗能量段, 反映到电子结构, 即为虚部峰值位置对应电子跃迁对应能量。其中, 通过分析非占据态和占据态的矩阵成分元素, 可以得到介电函数虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ , 利用克拉默和克勒尼希(K-K)色散关系, 可以求出介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$ <sup>[21]</sup>。

介电函数虚部取决于导带和价带的电子跃迁能。从图 6 可以看出, 纯钨金属的虚部分别在 0.53 eV、3.623 eV、5.06 eV 处出现峰值,  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  在 0.05 eV、2.59 eV、4.70 eV 处出现峰值, 而  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  在 0.14 eV、2.25 eV、4.40 eV 处出现峰值, 对比 3 种不同成分的晶体结构, 可以发现其介电常数的第一个峰值均远大于其他峰值, 其他两个峰值处曲线较为平滑, 几乎不可见, 即在纯钨及其钨钼合金的电子跃迁时, 以第一处峰值时的跃迁为主。跃迁能极小, 符合金属特性。而在掺入钼原子之后, 3 处峰值均往低能方向移动, 且峰值急剧升高, 相对于纯钨而言, 价带的电子将更倾向于向低能方向移动。在计算数据中, 根据介电函数图象可以看出, 合金的峰值在低能处集中, 且位置向低能处移动, 表明此时电子的跃迁所需能量降低、电子密度更集中。因此可以推断掺入 Mo 原子后价带和导带更靠近费米能级。对比态密度后, 可以发现主要是 Mo-p、Mo-s 轨道上电子的掺入导致了这种结果<sup>[22]</sup>。

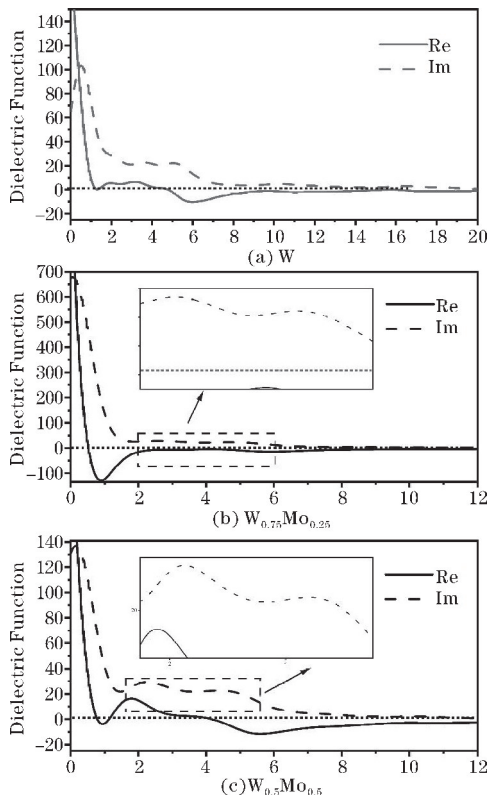


图 6 W、 $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的介电函数

图 7 为 W、 $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的吸收系数, 可以明显看出, 在掺入 25% 的钼后 15 ~ 35 eV、50 ~ 80 eV 段的波形和峰值消失, 只剩下 41.72 eV、11.60 eV、5.85 eV 和 1.16 eV 4 处峰值, 整体吸收强度降低。在掺入 50% 的钼后 0.95 eV、5.77 eV、10.89 eV、37.32 eV、41.45 eV 处出现峰值, 吸收强度随着钼原子数目增加持续降低。 $W_{0.75}Mo_{0.25}$  的 1.16 eV 处峰值和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的 0.95 eV、37.32 eV 峰值的出现源于钼的掺入使价带变窄, 加大了电子从价带向导带跃迁的几率。从整体上看, 在纯钨的基础上掺入钼元素之后, 吸收范围减小, 吸收强度降低, 透过率增大。

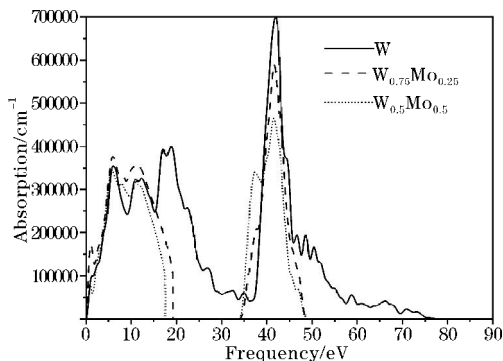


图 7 W、 $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的吸收系数

而从能量损失谱(图 8)看, 纯钨在 24.45 eV、45.35 eV 出现两个能量损失峰, 在掺入钼原子后, 低能位置的峰急剧减小, 高能位置的峰也出现减小现象, 能

量损失范围也由原来的 0 ~ 75 eV 缩小为 0 ~ 15 eV 和 34 ~ 49 eV。随着钼的掺入比例的增加,能量损失峰减小,能量损失曲线的位置整体向着低能方向移动。

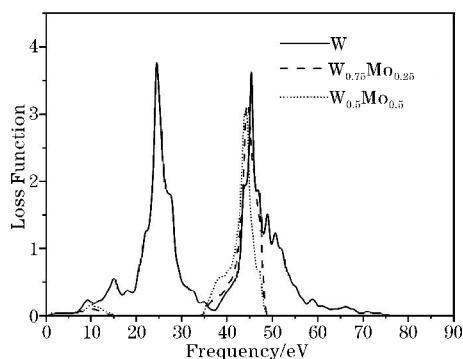


图8 W、 $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  能量损失谱

### 3 结束语

采用基于密度泛函理论的第一性原理研究钨金属及其掺杂合金  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  的电子结构和光学性能。通过电子结构研究,发现随着样品中加入钼元素比例的不断增加, $W_{0.75}Mo_{0.25}$  和  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  中的费米能级以下短程跃迁的电子增多,电子跃迁的路径增加,相应的热导率将会优于纯钨金属。在光学性质的研究上,相对于纯钨而言,在掺入钼原子后,介电函数的峰值先减小后增大,介电函数的曲线整体向着低能方向移动。而对其吸收系数的研究发现,随着 Mo 掺杂浓度的增加,钨钼合金的吸收范围减小,吸收强度降低,透过率增大。同时,随着 Mo 掺杂浓度的增加,钨钼合金的能量损失峰减小,能量损失曲线的位置整体向着低能方向移动。

致谢:感谢大学生创新创业项目资助项目(S202110621077)对本文的资助

### 参考文献:

- [1] Chen Y, Liao X, Gao N, et al. Interatomic potentials of W-V and W-Mo binary systems for point defects studies [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 531: 152020.
- [2] Xue L, Wang X, Xue F, et al. Structural, mechanical, electronic properties and Debye temperature of tungsten-technetium alloy: A first-principles study [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2021, 168: 112433.
- [3] Nikoulis G, Byggmästar J, Kioseoglou J, et al. Machine-learning interatomic potential for W-Mo alloys [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, 33: 315403.
- [4] Murty K L, Charit I. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 383 (1-2): 189-195.
- [5] Bewlay B P, Lewandowski J J, Jackson M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines [J]. *JOM*, 1997, 49(8): 44-45.
- [6] Schade P, Ortner H M, Smid I. Refractory metals revolutionizing the lighting technology: A historical review [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 50: 23-30.
- [7] L M Zhang, H P Xiong, L D Chen, et al. Microstructures of W-Mo functionally graded material [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19 (11): 955-958.
- [8] Gong H R, Cho K. Electronic structure and related properties of Mo-W: a density functional study [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(25): 255208.
- [9] Martinez G, Ramana C V. Microstructure, mechanical and electrical properties of nanocrystalline W-Mo thin films [J]. *AIP Advances*, 2017, 7 (12): 125201.
- [10] Turchi P E A, Drchal V, Kudrnovsky J, et al. Application of ab initio and CALPHAD thermodynamics to Mo-Ta-W alloys [J]. *Physical Review B*, 2005, 71 (9): 094206.
- [11] Jiang D, Zhou Q, Xue L, et al. First-principles study the phase stability and mechanical properties of binary W-Mo alloys [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2018, 130: 56-61.
- [12] Phasha M J, Bolokang A S, Kebede M A. First-principles investigation of W-V and W-Mo alloys as potential plasma facing materials (PFMs) for nuclear application [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, 95: 105448.
- [13] 江焱,刘玉岭,李咸珍. W-Mo 合金表面超精密加工的 CMP 技术研究 [J]. *微纳电子技术*, 2008, 45(9): 542-546.
- [14] 关佳亮,肖小华,吴衍才,等. W-Mo 合金精密镜面加工工艺的实验研究 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2010, 30(3): 6-9.



- [15] 吕高鹏,晏小兵,代春,等. 烧结温度对 W/Mo 双金属材料显微组织及力学性能的影响[J]. 粉末冶金工业,2013,23(3):48-51.
- [16] Jun S I, Rack P D, McKnight T E, et al. Electrical and microstructural characterization of molybdenum tungsten electrodes using a combinatorial thin film sputtering technique [J]. Journal of Applied Physics,2005,97(5):054906.
- [17] Watanabe K, Sakairi M, Takahashi H, et al. Formation of Al-Zr composite oxide films on aluminum by sol-gel coating and anodizing[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,1999,473(1-2):250-255.
- [18] 皇甫颢,王子龙,刘永利,等.  $W_{1-x}Ir_x$  固溶合金几何结构、电子结构、力学和热力学性能的第一性原理计算[J]. 金属学报,2022,58(2):231-240.
- [19] 刘金. 关于金属 Cu、Fe、Al 及其合金热导率的第一性原理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [20] 侯清玉,董红英,迎春,等. Al 高掺杂浓度对 ZnO 禁带和吸收光谱影响的第一性原理研究[J]. 物理学报,2012,61(16):391-396.
- [21] 沈学础. 半导体光学性质[M]. 北京:科学出版社,1992:24-148.
- [22] 虞游,孙健,赵国栋,等. Al 掺杂 ZnO 电子结构及光学性质研究[J]. 成都信息工程大学学报,2016,31(5):544-548.

## Research on Electronic Structures and Optical Properties of W-Mo Alloys

LI Yegu, SHEN Yanhong, YU You, DENG Jiang, HAN Yujiao, YANG Yunzhou

(College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** The electronic structures and optical properties of tungsten metal and its doped alloys  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  and  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  are investigated by using the first principles based on density functional theory. The calculation results of the electronic structure of W and  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  and  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  show that the overall Fermi level rises, the width of their conduction reduces, and their thermal conductivity increases as the Mo concentration in pure W is elevated. The computed results of optical properties of W and  $W_{0.75}Mo_{0.25}$  and  $W_{0.5}Mo_{0.5}$  demonstrate that the dielectric constants of the alloys raise first and then decrease, the absorption range decreases, the absorption intensity decreases, the peak energy loss decreases, and the curve generally moves to the direction of low energy with the increase of Mo content.

**Keywords:** W-Mo alloy; energy band; density of states; optical properties; density functional theory