

УДК 538.915 : 535.338.4

© 1991

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МАРТЕНСИТНОЙ ФАЗЫ NiTi

В. Е. Егорушкин, В. В. Кальчилин, С. Е. Кулькова

Линейным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы проведен самосогласованный расчет электронной структуры NiTi в низкотемпературной B19'-фазе. Рассчитаны полная и парциальные плотности электронных состояний, парциальные заряды. В приближении постоянного матричного элемента рассчитана частотная зависимость оптической проводимости. Проведен анализ изменений электронных характеристик NiTi при переходе из кубической B2-фазы в моноклинную B19'-фазу. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Интерес к интерметаллическому соединению NiTi связан с наличием в нем мартенситных превращений (МП), сопровождающихся эффектом памяти формы. Фазовые превращения в NiTi связывают с особенностями его электронной структуры [1-3]. Существует ряд работ, в которых проведены экспериментальные исследования свойств NiTi, связанных с электронной структурой, в разных фазах. Например, в [4] была измерена дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ NiTi в высокотемпературной кубической B2-фазе и низкотемпературной моноклинной B19'-фазе. При B2 \rightarrow B19' переходе наблюдалось существенное изменение спектральной кривой $\sigma(\omega)$ в области малых частот. В частности, отмечалось появление интенсивного асимметричной формы пика поглощения при 0.52—0.80 эВ. В то же время в работе [5] при МП B2 \rightarrow R, где R — ромбоэдрическая «предмартенситная» фаза, подобных особенностей оптической проводимости в энергетическом интервале 0.2—1.2 эВ не обнаружено. Для теоретической интерпретации изменений $\sigma(\omega)$ при МП необходим детальный расчет электронной структуры NiTi в разных фазах. Электронное строение аустенитной B2-фазы NiTi исследовалось в ряде работ [2, 3, 6-10] с использованием различных методов расчета. Однако полного согласия между результатами работ [2, 3, 6-17] нет. Имеются расхождения в полученных поверхностях Ферми (ПФ), полных и парциальных плотностях электронных состояний (ПЭС), парциальных зарядах и т. д. Электронная структура мартенситной фазы NiTi ранее не рассчитывалась, и теории структурных превращений в NiTi, предложенные в [1-3], строились на основе электронной структуры и топологии ПФ высокотемпературной B2-фазы. В связи с этим представляет интерес расчет электронной энергетической структуры и оптической проводимости NiTi в мартенситной B19'-фазе, что и является задачей данной работы.

1. Методика расчета

Расчет электронной структуры NiTi проводился самосогласованным линейным методом МТ-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО—ПАС) с обменно-корреляционным потенциалом Хедина—Лундквиста [11]. Самосогласование проводилось для 42 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ) и считалось достигнутым, если изменение от итерации к итерации полной энергии, являющейся суммой энергий одноэлек-

тронных состояний, не превышало 0.001 Рид, а изменение давления, рассчитываемого по развитой в [12] методике, стабилизировалось с точностью до 1 кбар. Для этого потребовалось 20 зонных итераций. После достижения самосогласования расчет электронного спектра был проведен для 128 точек в НЧЗБ. Положения атомов в элементарной ячейке и параметры решетки ($a=5.452$ а. е., $b=8.734$ а. е., $c=7.786$ а. е., $\gamma=96.8^\circ$) были взяты из работы [13]. Радиусы сфер Вигнера—Зейтца (ВЗ) для всех атомов считались одинаковыми и равными среднему ВЗ-радиусу.

Полные и парциальные ПЭС рассчитывались интерполяционным методом тетраэдров. Полученные значения ПЭС на уровне Ферми (УФ) использовались для вычисления коэффициента электронной удельной теплоемкости γ . Частотная зависимость оптической проводимости рассчитывалась в приближении постоянного матричного элемента.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен электронный энергетический спектр в некоторых симметричных точках и направлениях ЗБ для $B19'$ -фазы NiTi. Обозначенные на рисунке точки имеют следующие координаты: $\Gamma - \pi/a (0, 0, 0)$; $X_c - \pi/a (1, 0, 0)$, $M_c - \pi/a (1, 0, a/c)$; $Z - \pi/a (0, 0, a/c)$. Наблюдается исчезновение энергетической щели, характерной для высокотемпературной $B2$ -фазы, которая разделяет широкую d -полосу на две подполосы,

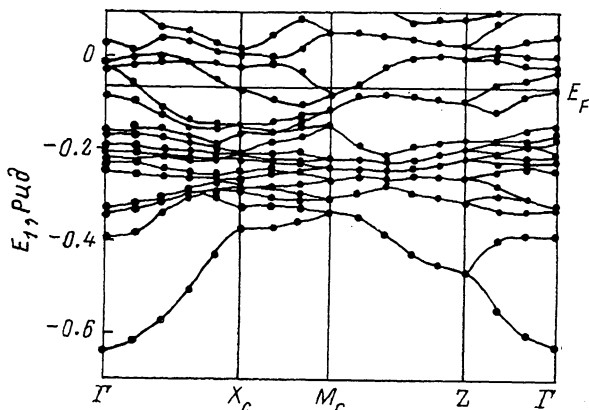


Рис. 1. Электронный энергетический спектр NiTi в $B19'$ -фазе.

генетически связанные с компонентами сплава. В результате понижения симметрии решетки происходит расщепление энергетических термов, при этом термы слегка смещаются по энергетической шкале.

Как показывает расчет, при $B2 \rightarrow B19'$ переходе ширина занятой части валентной полосы ($E_F - \Gamma_1$) изменяется незначительно и составляет 0.5797 и 0.5752 Рид в $B2$ - и $B19'$ -фазах соответственно. При этом наблюдается небольшое (порядка 0.03 Рид) понижение УФ относительно среднего значения потенциала на границах атомных сфер. Этот результат согласуется с выводом о малости сдвига УФ при МП в NiTi, сделанном в [4] из отсутствия заметных изменений в положении края и максимумов полосы оптического поглощения при 1—5 эВ. Отметим, что, хотя при переходе из $B2$ -фазы в $B19'$ -фазу объем кристалла изменяется незначительно, рассчитанные нами для двух фаз давления различаются существенно (для $B2$ -фазы $B=11$ кбар, а для $B19'$ -фазы $P=121$ кбар). Причиной данного скачка давления, видимо, является то, что в нашем расчете величина P определяется только электронной структурой, тогда как вклад, уменьшающий величину скачка и обусловленный термоупругой деформацией кристаллической решетки, сопровождающей МП $B2 \rightarrow B19'$, не учитывается.

Кроме того, при $B2 \rightarrow B19'$ переходе наблюдается понижение полной энергии от -43.772 Рид/атом до -43.883 Рид/атом.

На рис. 2 приведена полная ПЭС $B19'$ -NiTi. Здесь же приведена ПЭС для $B2$ -фазы. Видно, что при $B2 \rightarrow B19'$ переходе низкоэнергетическая часть ПЭС меняется слабо. В районе УФ наблюдается существенное перераспределение ПЭС: исчезает высокий пик в незанятой области, отделявший в $B2$ -фазе уровень Ферми от глубокого минимума на кривой $N(E)$; происходит некоторое удаление от УФ части заполненных состояний. В результате меняется наклон кривой ПЭС в районе E_F , значительно уменьшается $N(E_F)$ в $B19'$ -фазе по сравнению с $B2$ -фазой (до 10.21 эл./атом/Рид). Изменяется также и структура высокоэнергетической части ПЭС.

На рис. 2 приведены также d -вклады в плотности электронных состояний для Ti и Ni в $B19'$ -NiTi. Видно, что, как и в $B2$ -фазе, основную роль

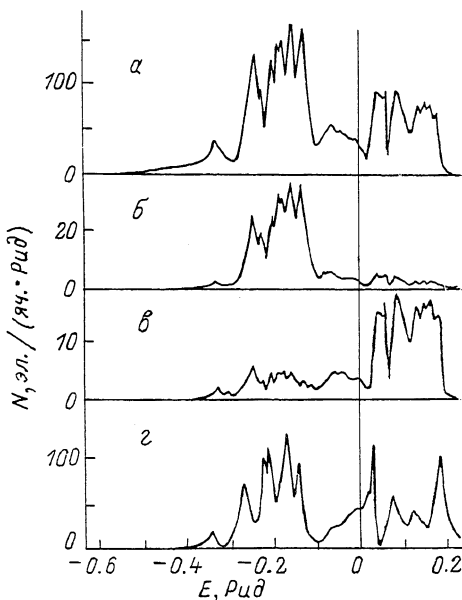


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний NiTi в $B19'$ - и $B2$ -фазах и d -вклады в ПЭС для Ni и Ti в $B19'$ -фазе NiTi.

a — $B19'$ — NiTi, $б$ — d ПЭС Ni, $в$ — d ПЭС Ti, $г$ — $B2$ — NiTi.

в формировании структуры ПЭС играют d -состояния. При этом низкоэнергетическая часть ПЭС формируется в основном состояниями никеля, а высокоэнергетическая — состояниями титана. В таблице приведены значения полных и парциальных ПЭС на УФ для Ni и Ti в двух фазах, а также парциальные заряды. Если в $B2$ -фазе $N(E_F)$ титана больше, чем никеля, то в $B19'$ -фазе вклады компонентов в ПЭС на УФ практически одинаковые. Величина коэффициента удельной электронной теплоемкости, определяемая значением $N(E_F)$ и равная 1.77 мДж/К²/атом, удовлетворительно согласуется с экспериментальной $\gamma = 2.6$ мДж/К²/атом [14].

На рис. 3 приведены зависимости оптической проводимости NiTi в $B19'$ - и $B2$ -фазах от энергии. Здесь же приведены экспериментальные кривые [4]. Теоретическая $\sigma(E)$ для $B19'$ -фазы удовлетворительно воспроизводит структуру экспериментальной зависимости в видимой части

Плотности электронных состояний (эл./ч./Рид) и парциальные заряды (эл./яч.) для Ni и Ti в $B19'$ -NiTi (4 ат. в ячейке) и $B2$ -NiTi (2 ат. в ячейке)

	$N(E_F)$		$n(E_F)$	
	$B19'$	$B2$	$B19'$	$B2$
NiTi	40.82	39.61	28.00	14.00
Ni — s	1.04	0.80	1.80	0.88
Ni — p	8.39	3.76	2.09	0.93
Ni — d	11.53	12.59	17.33	8.78
Ni — tot	20.96	17.15	21.22	10.59
Ti — s	0.46	0.35	1.06	0.49
Ti — p	4.05	1.57	1.27	0.62
Ti — d	15.35	20.54	4.45	2.30
Ti — tot	19.86	22.46	6.78	3.41

спектра. Однако наблюдается общее смещение теоретической кривой в область более высоких энергий. Имеет место сужение высокоэнергетической полосы при $B2 \rightarrow B19'$ переходе, что согласуется с экспериментальными результатами [4]. Кроме того, как и в [4], происходит исчезновение длинноволновой полосы поглощения в инфракрасной части спектра в мартенсите. Однако интенсивный пик поглощения при 0.52—0.80 эВ при расчете $B19'$ -фазы не проявляется. Как было отмечено выше, в экспериментальной работе [5] не было обнаружено подобных изменений оптической проводимости в указанном энергетическом интервале и при МП $B2 \rightarrow R$. Исходя из того что детального исследования кристаллической структуры в [4] не проводилось, можно предположить, что эти результаты

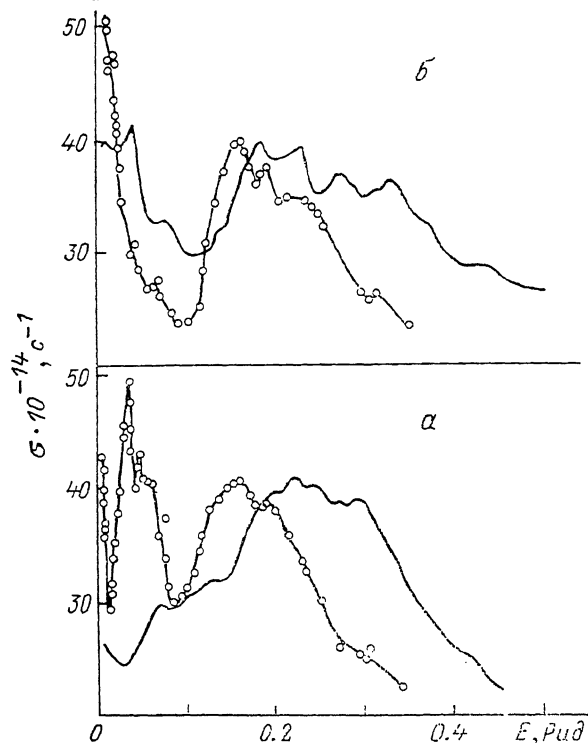


Рис. 3. Оптическая проводимость NiTi в $B19'$ - и $B2$ -фазах.

были получены на образце, не являющемся чистой $B19'$ -фазой. Следует отметить, что в низкоэнергетической области с экспериментом [4] для мартенситной фазы NiTi значительно лучше согласуется теоретическая зависимость $\sigma(E)$, полученная для $B2$ -фазы. Кроме того, в работе [15], где была рассчитана оптическая проводимость кубической фазы NiTi в зависимости от параметра порядка η , наилучшее согласие теоретической кривой с экспериментальной для $B2$ -NiTi [4] было получено при $\eta = 0.75$, а не при $\eta = 1$.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведен самосогласованный расчет электронного энергетического спектра, полной и парциальных плотностей электронных состояний и оптической проводимости NiTi в $B19'$ -фазе. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Авторы выражают благодарность Н. И. Куликову и А. Ф. Татарченко за полезное обсуждение работы и помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

Список литературы

- [1] Wang F. E., Pickart S., Alperin H. A. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 1. P. 97—112.
- [2] Egorushkin V. E., Kulkova S. E. // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. 2823—2828.

- [3] Немошкаленко В. В., Миллер М. Л. и др. // *Металлофизика*. 1987. Т. 9. № 3. С. 119—122.
- [4] Сасовская И. И., Шабаловская С. А., Лотков А. И. // *ЖЭТФ*. 1979. Т. 77. № 6. С. 2341—2348.
- [5] Сасовская И. И., Пушин В. Г. // *ФММ*. 1985. Т. 60. № 5. С. 879—888.
- [6] Parasconstantopoulos D. A., Nagel D. J. // *Int. J. Quant. Chem.* 1971. V. 5. N 3. P. 515—526.
- [7] Егорушкин В. Е., Хон Ю. А. *Электронная теория сплавов переходных металлов*. Новосибирск, 1985. 184 с.
- [8] Parasconstantopoulos D. A., Kamm G. N. // *Sol. St. Commun.* 1982. V. 41. N 1. P. 93—96.
- [9] Shore J. D., Parasconstantopoulos D. A. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1984. V. 45. N 4. P. 439—445.
- [10] Кальчихин В. В., Кулькова С. Е., Мурыжникова О. Н. // *Деп. в ВИНТИ*. 1990. № 244-B90.
- [11] Hedin L., Lundqvist B. // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. V. 4. N 14. P. 2064—2084.
- [12] Pettifor D. G. // *Commun. Phys.* 1976. V. 1. N 5. P. 141—146.
- [13] Michal G. M., Sinclair R. // *Acta Cryst.* 1981. V. B37. P. 1803—1807.
- [14] Abbe D., Caudron R., Costa P. // *J. de Phys.* 1978. V. 39. P. C6—1035.
- [15] Egorushkin V. E., Lapin V. B. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1989. V. 154. N 6. P. K43—46.

Институт физики прочности
и материаловедения СО АН СССР
Томск

Поступило в Редакцию
1 августа 1990 г.
В окончательной редакции
13 февраля 1991 г.