

Изменения электронной структуры при $B2-B19'$ мартенситном превращении в никелиде титана

© С.Е. Кулькова, Д.В. Валуйский, И.Ю. Смолин

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
634021 Томск, Россия

E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2000 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2000 г.)

На основе численных расчетов самосогласованной зонной структуры интерметаллического соединения TiNi в двух фазах, выполненных полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн, обсуждаются особенности изменения плотности электронных состояний при мартенситном $B2-B19'$ -превращении. Исследуется вопрос о влиянии положений атомов на электронную структуру мартенситной моноклинной фазы. Рассчитаны частотная зависимость оптической проводимости с учетом матричного элемента вероятности переходов, спектры эмиссии и абсорбции, а также спектры характеристических потерь энергии электронов. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Интерес к интерметаллическому соединению TiNi связан с его уникальными свойствами и, прежде всего, с наличием так называемого "эффекта памяти формы", который сопутствует мартенситным превращениям [1]. Материалы на основе никелида титана имеют широкое технологическое приложение, в последнее десятилетие интенсивно используются как биоматериалы. Кристаллическая структура и свойства TiNi подробно исследовались в многочисленных экспериментальных и теоретических работах (см., например, [1–16]). Известно, что механическое поведение сплава сильно зависит от легирования третьим элементом, а также от выделений, формирующихся в матрице TiNi. Фазовые превращения в TiNi связывают с особенностями его электронной структуры (ЭС). При охлаждении высокотемпературная фаза становится неустойчивой относительно образования волн зарядовой плотности, что связано с геометрическими особенностями поверхности Ферми [10,13,17]. ЭС аустенитной фазы TiNi впервые была рассчитана в работе [9], в последующем она неоднократно исследовалась, например в работах [10–17]. Несмотря на расхождения, полученные в первых расчетах в рамках самосогласованных методов, в настоящее время ЭС данной фазы не вызывает никаких сомнений. ЭС мартенситной моноклинной $B19'$ -фазы остается не столь ясной для исследователей. Ее кристаллографическая структура исследовалась в работах [2–5], получены отличия в параметрах решетки, но еще больший разброс отмечается в положениях атомов в элементарной ячейке. Согласно данным [12,13,16], отличия в ЭС наиболее выражены в районе энергии Ферми (E_F). Ромбоэдрическая "предмартенситная" R -фаза не исследовалась из-за отсутствия кристаллографических данных, которые были опубликованы недавно в работе [18]. Экспериментальных исследований электронных свойств в разных фазах, с которыми можно было бы сопоставить результаты расчета электронного энергетического спектра, известно немного; например, в [7,8] была измерена дисперсия оптической

проводимости $\sigma(\omega)$. При $B2-B19'$ -переходе наблюдалось существенное изменение спектральной кривой $\sigma(\omega)$ в области малых частот. Отмечалось появление интенсивного асимметричной формы пика поглощения при 0.52–0.80 eV. В то же время в работе [19] при $B2-R$ -превращении подобных особенностей на кривой оптической проводимости не было обнаружено, и она лишь незначительно отличалась от полученной для $B2$ -фазы. Расчет ромбоэдрической фазы [20] подтвердил предположение [19] о том, что ее ЭС действительно лишь незначительно изменяется при $B2-R$ -превращении. Расчеты оптической проводимости $B19'$ -TiNi в [12,13] показали, что в энергетическом интервале 0.5–1.0 eV имеется лишь пик очень низкой интенсивности. Авторы [13] сделали вывод, что использование приближения постоянного матричного элемента вероятности переходов явилось причиной занижения интенсивности данного пика.

Цель настоящей работы — детальное исследование ЭС мартенситной $B19'$ -фазы в зависимости от параметров решетки и положений атомов, расчет ряда электронных свойств, таких как спектры эмиссии и поглощения, спектры характеристических потерь энергии электронов, оптическая проводимость в двух фазах, а также анализ изменений в ЭС, сопутствующих структурному превращению.

1. Метод расчета

Для исследования зонной структуры был выбран полнопотенциальный линейный метод присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ) [21]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось приближение, предложенное в [22]. Наряду с валентными зонами ($3d$ -, $4s$ - и $4p$ -) скалярно-релятивистски рассчитывались $3s$ -, $3p$ -состояния; учет последних необходим, поскольку они достаточно близко находятся от валентных зон. Свыше

120 присоединенных плоских волн для значений параметра РКМ (произведение наибольшего вектора обратной решетки на значение среднего muffin-tin (*MT*) радиуса), равных 8 и 9, было использовано в разложении волновой функции валентных электронов по сферическим функциям в *B2*-фазе, и более 250 плоских волн использовалось для *B19'*-фазы. Для описания потенциала в межсферной области достаточно было 80–100 коэффициентов Фурье для *B2*-фазы. Разложение по *l* ограничивалось значением $l_{\max} = 10$. Самосогласование проводилось для 165 *k*-векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна (ЗБ) для кубической решетки и 128 *k*-векторов для моноклинной и считалось достигнутым, если изменение полной энергии не превышало 10^{-5} Ry. Радиусы *MT*-сфер для титана и никеля были выбраны равными 2.3 а.е. и не изменялись в процессе расчета двух фаз для корректного анализа электронных характеристик. Тестовые расчеты для различных соотношений *MT*-радиусов показали, что плотность электронных состояний (ПЭС) практически не изменяется, хотя заряд в сфере, естественно, зависит от выбранного радиуса. Расчет рентгеновских спектров и спектров характеристических потерь энергии электронов проводился с учетом матричного элемента вероятности переходов. Теоретически рассчитанные спектры размывались на величину аппаратного искажения и ширину внутреннего и валентного уронеи.

2. Результаты и обсуждение

Результаты расчета полных ПЭС для аустенитной и мартенситной фаз TiNi приведены на рис. 1. В целом полученные результаты удовлетворительно согласуются с нашими результатами, рассчитанными линейным методом muffin-tin-орбиталей в приближении атомной сферы (ЛМТО-ПАС) [12]. Остановимся подробнее на анализе ПЭС для моноклинной решетки. Для *B19'*-фазы было проведено четыре расчета с параметрами из работ [2–5]

Плотность электронных состояний на уровне Ферми (eL/cell·Ry) для Ti и Ni в *B2*-TiNi (2 атома в ячейке) и *B19'*-TiNi (4 атома в ячейке)

Сплав	$N(E_F)$ -total	$N(E_F)$ Ti	$N(E_F)$ Ni
<i>B2</i> -TiNi	35.38	16.76	12.40
<i>B2</i> -TiNi [12]	39.61	22.46	17.15
<i>B2</i> -TiNi [13]	38.34	19.48	14.60
<i>B2</i> -TiPd	43.56	24.62	10.74
<i>B19'</i> -TiNi (1)	101.05	54.17	30.02
<i>B19'</i> -TiNi (2)	17.24	37.61	24.00
<i>B19'</i> -TiNi (3)	57.30	25.42	21.21
<i>B19'</i> -TiNi (4)	42.78	16.52	16.12
<i>B19'</i> -TiNi [12]	40.82	19.86	20.96
<i>B19'</i> -TiNi [13]	60.64	30.52	10.46
<i>B19</i> -TiNi	51.98	29.12	15.88
<i>B19</i> -TiPd	74.84	49.88	17.00
<i>B19</i> -TiPd [13]	77.50	50.26	17.02

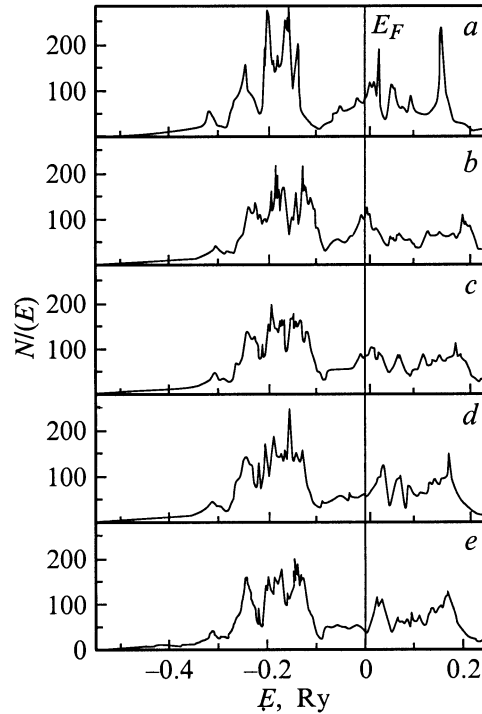


Рис. 1. Полные плотности электронных состояний в единицах (eL/cell·Ry) для *B2*-TiNi (*a*) и *B19'*-TiNi (*b–e*) с параметрами решетки и положениями атомов из работ [2–5] соответственно.

(соответственно варианты 1–4). Отметим, что данные разных авторов по параметрам решетки мартенситной фазы TiNi различаются не столь значительно, гораздо сильнее разброс в положениях атомов титана и никеля в элементарной ячейке. Представленные в работах [4,5] элементарные ячейки наиболее точно описывают результаты дифракционных экспериментов, именно поэтому данные параметры в основном использовались в предыдущих расчетах [12,13,16,19]. Действительно, полученные значения ПЭС на уровне Ферми при расчете с параметрами работ [2,3] (рис. 1, *b, c*) дают значения $N(E_F)$, бóльшие или практически такие же, как и в случае *B2*-фазы (см. таблицу). Значения полных энергий также превышают соответствующее для *B2*-фазы, что свидетельствует не в пользу такого структурного превращения. По-видимому, параметры решетки моноклинной *B19'*-фазы в данных работах были определены недостаточно корректно, к тому же измерения проводились на поликристаллических образцах. В таблице приведены значения полных и парциальных ПЭС для всех вариантов расчета [1–4] *B19'*-фазы, а также представлены результаты для *B2*-фазы. Полученная кривая ПЭС для варианта 3 (рис. 1, *d*) практически такая же, как и в работе [13], в которой использовался ЛППВ-метод. Метод ЛМТО, примененный в работах [12,16], дал более искаженную ПЭС в провале справа от уровня Ферми для тех же параметров решетки [4]. Отметим, что тонкая структура кривой ПЭС для моноклинной

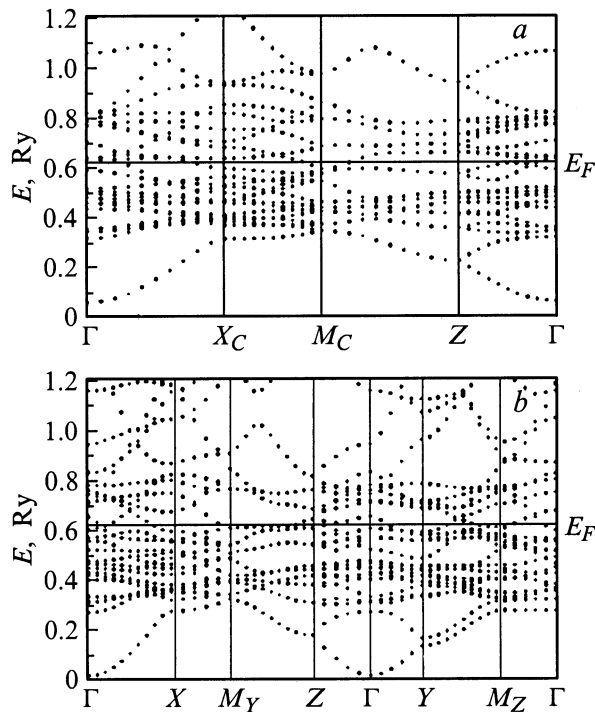


Рис. 2. Электронный энергетический спектр $B19'$ -TiNi, рассчитанный для варианта 4 (а) и гипотетической $B19$ -структуры (б).

фазы обусловлена понижением симметрии решетки, что приводит к расщеплению вырожденных энергетических термов. Несмотря на небольшие отличия вблизи энергии Ферми в расчетах, проведенные разными методами зонной теории, наблюдается общая тенденция замыкания характерной для $B2$ -структуры долины между двумя группами полос, генетически связанных с компонентами сплава. Именно в районе E_F наиболее выражено влияние анизотропии кристаллического потенциала в межсферной области, которое не учитывалось в ранних расчетах. То что этот провал на кривой ПЭС вблизи уровня Ферми связан прежде всего со смещениями атомов при структурном превращении, видно из расчета для варианта 4 (максимальные смещения положений атомов по сравнению с соответствующими в $B2$ -фазе) (рис. 1, е). Такой же эффект наблюдается, если провести ряд расчетов, используя параметры решеток из [4] или [5] и меняя лишь смещения атомов. Кривые дисперсии вдоль симметричных направлений ЗБ представлены на рис. 2, а (вариант 4), точки ЗБ имеют следующие координаты: Γ — π/a (0,0,0); X_C — π/a (1,0,0); M_C — π/a (1, 0, a/c); Z — π/a (0, 0, a/c).

Таким образом, анализ рассчитанной ЭС для моноклинной мартенситной фазы показал, что наблюдается характерное перераспределение ПЭС в районе уровня Ферми, а именно: расщепление высокоэнергетического пика, удаление от E_F части незанятых состояний титана и появление состояний между двумя основными пиками ПЭС, что и приводит к понижению $N(E_F)$ и полной энер-

гии (E_{tot}). Изменение в E_{tot} равно 0.005 Ру для варианта 4 расчета и еще меньше для варианта 3. Все это вместе указывает на большую стабильность мартенситной фазы при низких температурах по сравнению с кубической.

Если проанализировать изменение парциальных зарядов в сферах титана и никеля при структурном превращении, то наблюдается тенденция локализации заряда металла в своей сфере, т.е. "антисвязующие" состояния металла при мартенситном превращении становятся занятыми, тогда как состояния титана как бы выталкиваются за уровень Ферми. Интересно отметить, что между основными пиками преимущественно оказываются состояния никеля и титана d_{xy} -симметрии. Значение $N(E_F)$ уменьшается на 35% при фазовом превращении. В целом значение $N(E_F)$ никеля изменяется незначительно, тогда как $N(E_F)$ титана уменьшается практически в 2 раза по сравнению со значением в $B2$ -фазе.

Отметим, что данные разных авторов о вкладах компонентов в ПЭС на уровне Ферми в $B2$ -фазе сильно отличаются, но в последних исследованиях отмечается все же небольшое превышение $N(E_F)$ титана. Почему к этому вопросу привлечено столь пристальное внимание исследователей? Если рассмотреть $B2$ -соединения титана с $3d-5d$ -металлами VIII группы, то стабильность соединений TiFe, TiRu и TiOs может быть объяснена исходя из критерия Ямашиты [23]. В терминах связующих и антисвязующих состояний она зависит от положения уровня Ферми в долине, разделяющей эти состояния. С возрастанием среднего на атом числа валентных электронов (с 6 до 7 электронов) начинают заполняться антисвязующие состояния как металла, так и титана. В работе [8] ответственность за неустойчивость $B2$ -решетки возложена на d -состояния титана, которые доминируют на E_F . В то же время если выделить участок на склоне второго высокоэнергетического пика ПЭС (куда и попадает уровень Ферми при движении по сериям), то оказывается, что он преимущественно формируется d -состояниями металла, которые присутствуют как примесь к основным титановым состояниям в данной области спектра. Таким образом, ситуация вблизи уровня Ферми значительно сложнее, чем предложенная в [8], и роль металла может быть весьма существенной в объяснении структурных превращений титановых сплавов. Хотя утверждения автора [8] не лишены оснований, а проведенные нами и авторами [16] расчет TiCu в гипотетической $B2$ -фазе показал, что $N(E_F)$ титана значительно превышает $N(E_F)$ меди, при этом уровень Ферми попадает в резкий пик ПЭС, что и объясняет неустойчивость данной решетки.

Согласно настоящим расчетам и результатам [12,13], при $B2-B19'$ -превращении наблюдается лишь незначительное понижение уровня Ферми, при этом расстояние между E_F и дном зоны проводимости изменяется на 0.2 eV. Данный результат согласуется с выводом работ [7,8] о малости сдвига уровня Ферми, который был сделан из-за отсутствия заметных изменений в положении края и максимумов полосы поглощения при 1–5 eV.

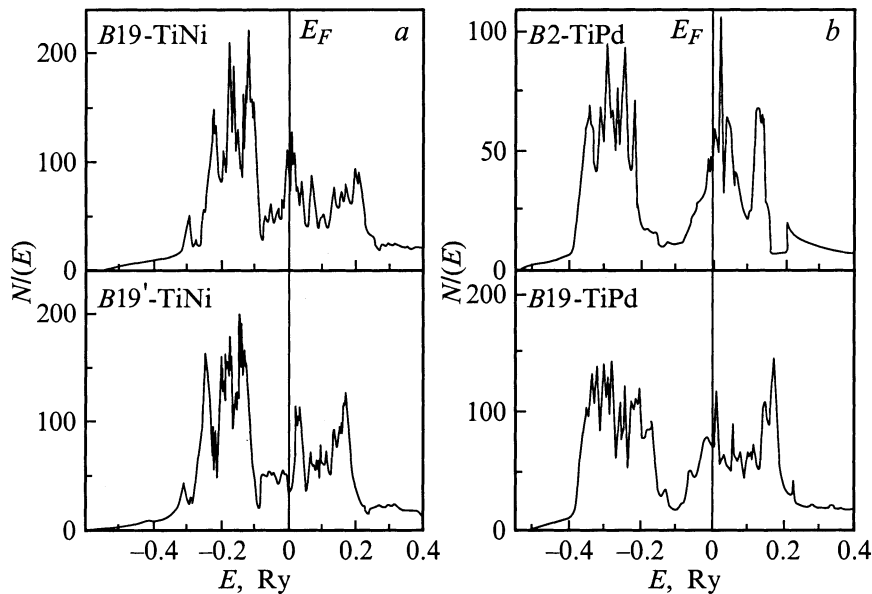


Рис. 3. Полные плотности электронных состояний TiNi (a) и TiPd (b) в двух фазах.

Данные по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости для сплава почти эквиатомного состава свидетельствуют о качественном изменении в положении уровня Ферми при мартенситном превращении, что также согласуется с расчетом ПЭС (рис. 1, e).

Было интересно понять из зонных расчетов, почему в TiNi происходит превращение в $B19'$ -, а не в $B19$ -структуру, как в TiPd. Для этого был проведен расчет гипотетической орторомбической $B19$ -фазы для TiNi. Параметры решетки были взяты из работы [24], фактически они получены экстраполяцией кристаллографических данных сплавов Ti-Ni-Cu, где эта фаза существует. Полная ПЭС $B19$ -TiNi приведена на рис. 3. В этом случае уровень Ферми попадает в пик ПЭС, причем значение $N(E_F) = 25.98 \text{ el./}(cell \cdot \text{Ry} \cdot \text{spin})$ превышает не только значение, полученное для $B19'$ -TiNi, но и для $B2$ -фазы. Более того, сама структура ПЭС свидетельствует о наличии плоских участков вблизи уровня Ферми, что и подтвердил соответствующий расчет (направление $\Gamma-Y$, рис. 2, b). Таким образом, мы имеем дело со структурной неустойчивостью, и любое искажение (в нашем случае моноклинная деформация решетки) приводит к более стабильной структуре. В спектре TiPd такой особенности не наблюдается, и, как видно из рис. 3, b, уровень Ферми в $B2$ -фазе TiPd, так же как и в $B2$ -TiNi, находится на склоне высокоэнергетического пика в небольшом локальном минимуме, однако при структурном превращении E_F остается в области локального минимума высокоэнергетического пика ПЭС. В отличие от $B2$ -TiNi, в котором вклад титана на уровне Ферми несколько превышает вклад никеля, (см. таблицу), в $B2$ -TiPd вклад титана практически в 2 раза (12.31 и 5.37 el/atom-Ry) больше соответствующего вклада палладия. В $B19$ -TiPd понижается вклад палладия, тогда как вклад титана

практически не изменяется. При этом палладий сильнее локализован, чем никель, в своей сфере как в $B2$ -, так и в $B19$ -фазе (8.04–8.60 el. и 7.97–8.20 el. в TiPd и TiNi соответственно).

Полученная ЭС TiNi в двух фазах использовалась для расчета и анализа рентгеновских спектров. Заметим, что, хотя расчет электронных свойств $B19'$ -фазы проводился на основе ЭС, полученной для вариантов 3 и 4, везде приведены результаты для варианта 4, поскольку именно для этого случая наблюдаемые отличия в структуре ПЭС выражены сильнее. Рентгеноспектральным исследованиям TiNi посвящено большое количество работ. Изучались K -, L -спектры эмиссии и поглощения, а также рентгеноэлектронные спектры. На рис. 4 приведены результаты расчета K -спектров эмиссии и поглощения, экспериментальные кривые [25] нанесены точками. Сопоставление рассчитанных спектров экспериментом обнаруживает удовлетворительное согласие как по положению, так и по распределению интенсивности основных пиков. Существует несколько возможных механизмов возникновения $K\beta_{2,5}$ -линии в переходных металлах и сплавах [25,26]. Считается, что в целом ее форма отображает распределение d -состояний в валентной полосе и основные особенности совпадают с центрами тяжести de_g - и dt_{2g} -полос. С ростом валентного заряда компонентов в ряду TiFe-TiCo-TiNi происходит атомизация и опускание не всей d -полосы в целом, а лишь триплетной dt_{2g} -компоненты, поскольку дальнейшее заполнение d -оболочки происходит именно за ее счет. Основные особенности на $K\beta_{2,5}$ -линиях соединений начинают сближаться, что согласуется с поведением парциальных ПЭС. В то же время смещение уровня Ферми в область титанового пика ПЭС и заполнение антисвязующих de_g -состояний приводят к появлению на-

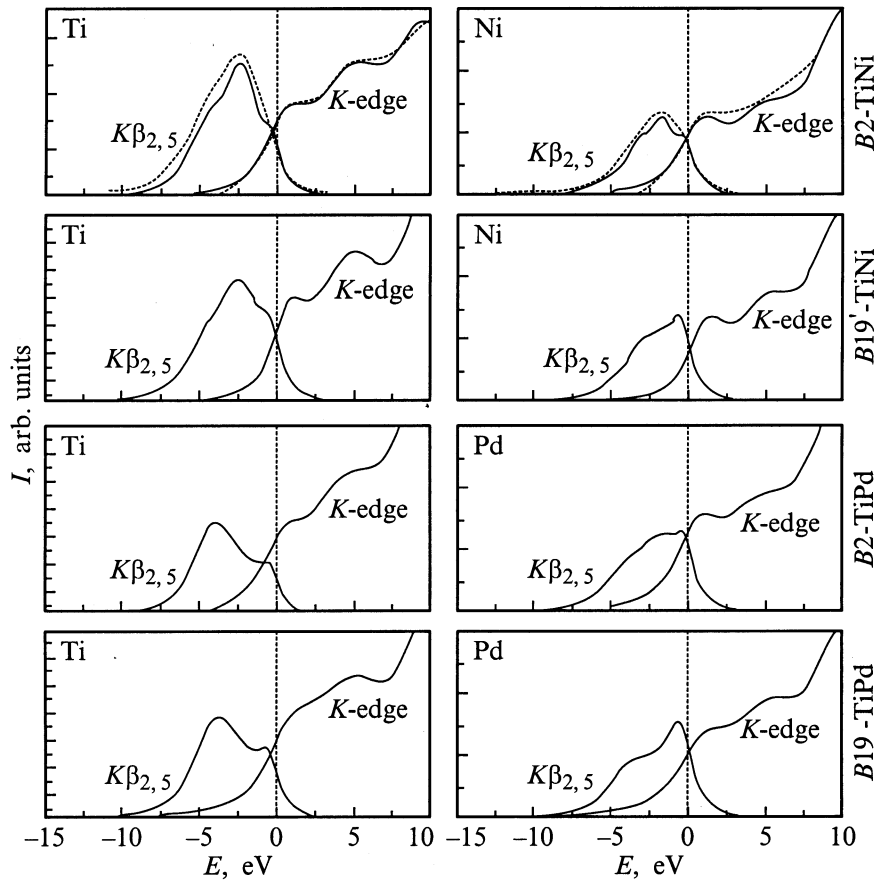


Рис. 4. Рентгеновские K -спектры эмиссии и поглощения для двух фаз TiNi и TiPd . Сплошная линия — теоретические спектры, точки — эксперимент [25].

плыва вблизи энергии Ферми как в $K\beta_{2,5}$ -полосе титана, так и никеля. Из-за экономии места результаты для TiFe и TiCo не приводятся. Этот наплыв становится более выраженным в спектрах титана при переходе к TiPd и TiPt , в которых $N(E_F)$ титана возрастает по сравнению с TiNi , причем низкоэнергетический наплыв в TiPd практически исчезает (рис. 4). Ширина линии также увеличивается при переходе по изоэлектронному TiNi -ряду. $K\beta_{2,5}$ -линии Ni и Pd изменяются существенней при структурном превращении, чем соответствующие линии титана в двух соединениях. Максимум интенсивности в этом случае наблюдается непосредственно вблизи энергии Ферми. Интересно отметить, что этот максимум наблюдается уже в $B2\text{-TiPd}$, и он практически не уменьшался до 3 eV.

Анализ края поглощения в титановых сплавах позволил установить следующие особенности. Наблюдается обособление селективной линии поглощения, причем это более выражено для спектров никеля или палладия, чем для титана. Небольшое отличие от эксперимента, может быть связано с используемыми в расчете параметрами размытия. Однако уменьшение данных параметров приводит не только к появлению более выраженной так называемой m -субструктуры, но и к отличию от эксперимента при энергиях, больших 5 eV (выраженный

второй провал). Если при $B2\text{-}B19'$ -превращении в TiNi селективная линия проявляется сильнее и на титановом спектре, то при $B2\text{-}B19$ -превращении в TiPd , наоборот, m -субструктура становится менее выраженной в спектрах как титана, так и палладия. Поскольку спектры поглощения отражают состояния, лежащие выше энергии Ферми, а влияние внутрикристаллического поля сильнее ощущают именно внешние орбитали, различие в расщеплении d -зоны на две подзоны по симметрии проявляется прежде всего в ширине селективных линий поглощения, которая увеличивается в серии TiFe-TiCo-TiNi , но уменьшается в ряду соединений титана с никелем, палладием и платиной.

Известно, что форма L_3 -эмиссионной полосы также хорошо отражает состояние d -симметрии. В сплавах переходных металлов L_3 -полоса имеет довольно простую форму (практически без тонкой структуры); кроме того, она смещена в сторону больших энергий и несколько уже по сравнению с $K\beta_{2,5}$ -полосой. Как правило, в литературе обсуждаются изменение интенсивности полос и их смещение относительно K -спектров. На рис. 5 представлены результаты расчета L_3 -спектров TiNi и TiPd в двух фазах, а также экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры. Наблюдается хорошее согла-

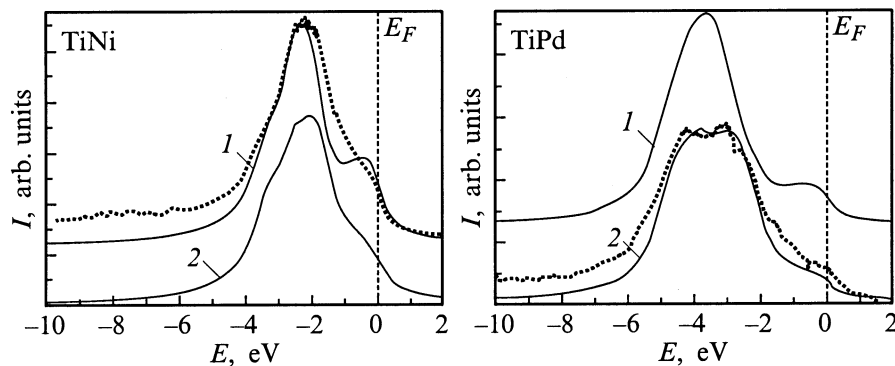


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные L -спектры TiNi (1) и TiPd (2) в B2-, B19'- и B19-фазах, точки — эксперимент [7].

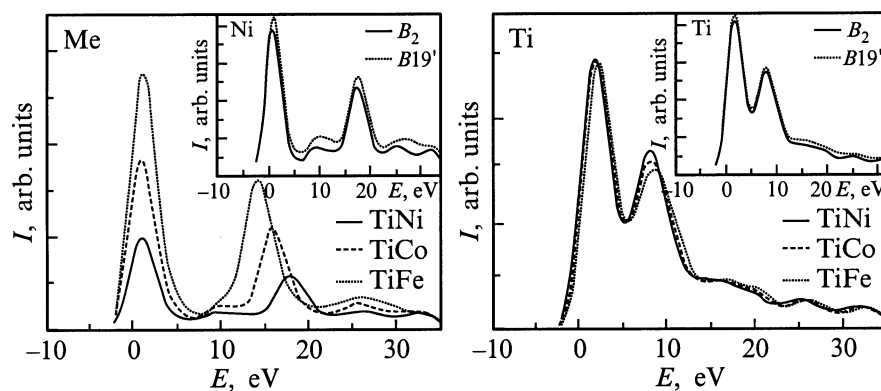


Рис. 6. $L_{2,3}$ — спектры характеристических потерь энергии электронов металла (Me = Fe, Co, Ni) и Ti в 3d-соединениях титана. На вставках приведены спектры Ni и Ti для аустенитной и мартенситной фаз TiNi.

сие по положению основного пика, а появление наплыва вблизи энергии Ферми отображает факт смещения E_F в район второго пика ПЭС в TiNi и TiPd. Наплыв на кривой в низкоэнергетической части спектра связан со связующими de_g -состояниями металла. При структурном превращении валентная зона TiNi изменяется менее существенно, чем в TiPd, в котором проявляется ее дублетная форма. Сопоставление рассчитанных кривых с экспериментом для B2-TiNi и B19-TiPd обнаруживает удовлетворительное согласие. Небольшое различие в положении теоретических максимумов для B19'- и B2-фаз (0.2 eV) подтверждает вывод о слабом изменении низкоэнергетической части ПЭС TiNi при мартенситном превращении. Необходимо заметить, что интенсивность L_3 -линии Pd в B19-фазе значительно понижается по сравнению с интенсивностью соответствующей линии в B2-фазе, в то время как интенсивность L_3 -спектра никеля в обеих фазах остается практически неизменной и лишь незначительно уменьшается для Pt в B19-TiPt.

В последние годы появилось большое число экспериментальных работ по исследованию спектров характеристических потерь энергии электронов в интерметаллических соединениях [27–29]. Данная спектроскопическая методика является достаточно точной, и ее результаты могут служить прекрасным тестом для теоретических

расчетов ЭС. Результаты расчетов представлены на рис. 6. L -спектры поглощения переходных металлов и их сплавов имеют характерную особенность в области главного края, названную "белой линией", а именно резкий максимум коэффициента поглощения. При мартенситном превращении в TiNi наблюдается небольшое увеличение интенсивности "белой линии" обоих компонентов (Ni и Ti), что отражает факт незначительного изменения ширины незанятой части d -полосы. Причем это изменение на порядок меньше, чем, например, при переходе по ряду TiFe–TiCo–TiNi. Интенсивность "белой линии" Co возрастает практически в 2 раза по сравнению с интенсивностью линии Ni, но еще сильнее изменяется интенсивность линии Fe в сплаве TiFe. Аналогичная тенденция изменения интенсивности L -спектров металлов наблюдается и в ряду их соединений с Al [27], хотя структура самой линии отлична от полученной в сплавах переходных металлов. По форме полученные линии 3d-титановых сплавов практически не отличаются от соответствующих экспериментальных спектров металлов. У элементов начала первого большого периода волновые функции d -электронов существенно отличаются от соответствующих атомных, характеризующихся значительной локализацией возле своих атомов. Условия экранировки становятся менее жесткими, что, в част-

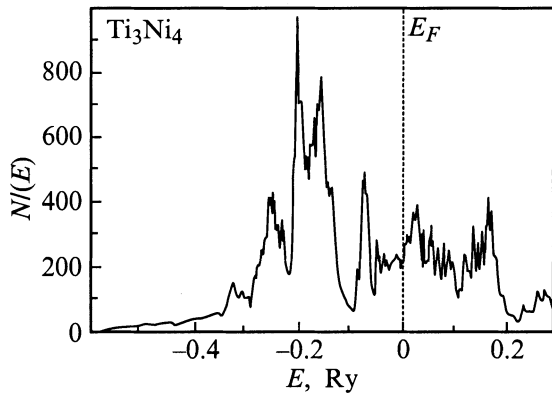


Рис. 7. Полная плотность электронных состояний Ti_3Ni_4 .

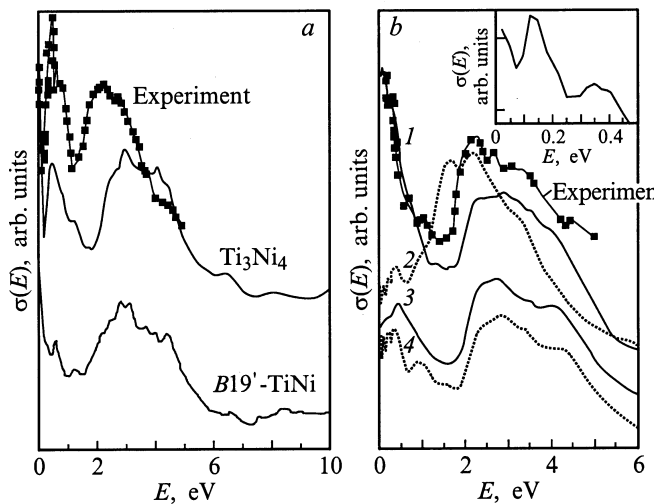


Рис. 8. Оптическая проводимость для объемных сплавов $B19'$ - $TiNi$ и Ti_3Ni_4 (a) и поверхности (100) $B2$ - $TiNi$ (b). 1 — для поверхности, оканчивающейся Ti, 2 — для поверхности, оканчивающейся Ni, кривые 3 и 4 воспроизводят объемный расчет для двух моделей поверхности соответственно. Точки — эксперимент [7]. На вставке приведена теоретическая зависимость $\sigma(E)$ при энергиях до 0.5 eV.

ности, приводит к уширению полосы с уменьшением заряда элемента. В то же время теоретический расчет титановой полосы не воспроизводит соотношение пиков, наблюдаемое в эксперименте. В рамках одноэлектронной модели отношение $L_3 : L_2$ должно быть равным 2 : 1, однако экспериментальный спектр показывает обратное отношение для титана. Это связано с многоэлектронными эффектами, которые не могут быть учтены в расчете в настоящее время.

Расчет оптических спектров поглощения был также проведен с учетом матричного элемента вероятности переходов, но, как и ожидалось, интенсивный экспериментальный пик поглощения при 0.52–0.80 eV [7] при расчете $B19'$ -фазы проявился лишь как пик очень низкой относительной интенсивности, что хорошо согласуется и с нашими ранними ЛМТО-результатами [12]. Наличие

данного интенсивного пика на кривой оптической проводимости $\sigma(\omega)$ в отмеченном энергетическом интервале нельзя считать твердо установленным по единственной экспериментальной работе [7]. В то же время было бы интересно установить возможное его происхождение на основе теоретических расчетов. Вероятность выделения Ti_3Ni_4 в сплаве $TiNi$ достаточно велика, поэтому представлялось интересным провести расчет оптической проводимости данного соединения. Кристаллографические данные для Ti_3Ni_4 были взяты из работы [24]. Рассчитанная ПЭС Ti_3Ni_4 приведена на рис. 7, она достаточно хорошо согласуется с результатами ЛМТО-расчета [20]. На рис. 8, a представлены результаты расчета $\sigma(\omega)$ для $B19'$ - $TiNi$ и Ti_3Ni_4 , а также экспериментальная кривая из работы [7]. Приведены не только межзонные вклады, но и внутрizonные; кроме того, в расчете учитывалась ориентационная зависимость оптической проводимости. Отметим, что для расчета оптической проводимости в инфракрасной области (ИК) необходимы высокая точность расчета и интегрирование по большому количеству k -векторов в ЗБ. Смещение теоретических кривых в область более высоких энергий обусловлено причинами, связанными с использованием приближения локальной электронной плотности. Как видно из рис. 8, a, кривая $\sigma(\omega)$ для Ti_3Ni_4 хорошо передает все особенности экспериментальной кривой для мартенситной фазы, а также структуру резкого пика в области 0.52–0.80 eV. К сожалению, химический состав образцов, насколько нам известно, на всех стадиях эксперимента не контролировался. Было бы заманчиво связать пик при 0.52–0.80 eV с наличием ромбоэдрического выделения Ti_3Ni_4 в матрице $TiNi$ и утверждать, что результаты эксперимента [7] были получены на образце, не являющемся чистой $B19'$ -фазой. Другое возможное объяснение может быть связано с поверхностным эффектом. Расчет ЭС поверхности для мартенситной $B19'$ -фазы представляет достаточно сложную задачу, требующую больших вычислительных ресурсов. Гораздо легче провести подобный расчет для $B2$ -структуры и оценить влияние возможного поверхностного эффекта в данном случае. Результаты расчета ЭС для семислойной поверхности (001) и (110) будут представлены в отдельной работе. Если рассмотреть поверхность (001), то возможны два варианта ее окончания — либо атомами титана, либо атомами никеля. На рис. 8, b представлены кривые оптической проводимости для этих двух вариантов (соответственно кривая 1, если поверхность заканчивается титаном, и кривая 2, если никелем). Оказалось, что в первом случае хорошо передается структура экспериментальной кривой как в видимой части спектра, так и в ИК-области, а именно экспериментальные пики при энергиях 0.085, 0.113, 0.17, 0.24 и 0.35 eV, которые не воспроизводились в объемных расчетах. Более того, повышение интенсивности в ИК-области было обусловлено только внутрizonными вкладами. Теоретическая кривая $\sigma(\omega)$ (межзонные вклады) в ИК-области для поверхности (001), оканчивающейся титаном, представлена на вставке. Хотелось

бы обратить внимание на резкий пик при 0.17 eV. Расчет ПЭС показал, что при переходе от объема к поверхности наблюдается увеличение титановых состояний вблизи энергии Ферми. Возможно, что еще бóльшая трансформация титановых состояний на поверхности будет наблюдаться и в мартенситной фазе, что может привести к формированию резкого пика вблизи 0.5 eV. В то же время, как показано в [30], состав поверхности очень сильно зависит от способа обработки образца. Возможно изменение состава поверхностных слоев и смещение в область, обогащенную никелем. Как показали наши расчеты, поверхность (001) в TiNi, оканчивающаяся титаном, обладает высокой химической активностью и способностью к реконструкции. Нельзя не отметить, что для лучшего понимания ЭС моноклинного мартенсита в настоящее время не хватает надежного эксперимента, необходимы новые экспериментальные данные как по оптическим спектрам, так и измерениям рентгеновских спектров. В то же время полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что общие черты ЭС мартенситной $B19'$ -фазы можно считать установленными. Наблюдаемая перестройка структуры ПЭС в области уровня Ферми и изменения электронных характеристик сплава обусловлены трансформацией титановых состояний на уровне Ферми. Очевидно, что параметры решеток и положения атомов, определенные в работах [4,5], описывают такую структуру, переход в которую представляется логичным в точки зрения зонной теории.

Авторы выражают признательность К. Шварцу и П. Блаху из технологического университета (Вена, Австрия) за предоставленный комплекс программ Wien 97, с помощью которого выполнены настоящие расчеты.

Список литературы

- [1] F.E. Wang, W.J. Buehler, S.J. Pickart. *J. Appl. Phys.* **36**, 3232 (1965).
- [2] K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu. *Phys. Stat. Sol. (a)* **5**, 457 (1971).
- [3] R.F. Hehemann, G.D. Sandrock. *Scripta Met.* **5**, 801 (1971).
- [4] G.M. Michal, R. Sinclair. *Acta Cryst.* **B37**, 1803 (1981).
- [5] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, K. Otsuka. *Acta Met.* **33**, 2049 (1985).
- [6] В.Н. Хачин, Ю.И. Паскаль, В.Э. Гюнтер, Л.А. Монасевич, В.П. Сивоха. *ФММ* **46**, 511 (1978).
- [7] И.И. Сасовская, С.А. Шаболовская, А.И. Лотков. *ЖЭТФ* **77**, 3241 (1979).
- [8] S.A. Shabolovskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **132**, 327 (1985).
- [9] D.A. Papaconstantopoulos, D.J. Nagel. *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 515 (1971).
- [10] V.E. Egorushkin, S.E. Kulkova. *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 2823 (1982).
- [11] В.В. Немошкаленко, М.Л. Миллер, В.Н. Антонов, А.В. Жалко-Титаренко. *Металлофизика* **9**, 3, 119 (1987).
- [12] С.Е. Кулькова, В.Е. Егорушкин, В.В. Кальчихин. *ФТТ* **28**, 2828 (1991).
- [13] G. Bihlmayer, R. Eibler, A. Neckel. *J. Phys. C: Condens. Matter.* **5**, 5083 (1993).

- [14] G. Bihlmayer, R. Eibler, A. Neckel. *Phys. Rev.* **B50**, 13 113 (1994).
- [15] G. Bihlmayer, R. Eibler, A. Neckel. *Phys. Mag.* **73**, 511 (1996).
- [16] J.M. Zhang, G.Y. Guo. *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 6001 (1995).
- [17] G.L. Zhao, T.C. Leung, B.N. Harmon. *Phys. Rev.* **B40**, 7999 (1989).
- [18] T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka. *J. de Phys. IV* **5**, C8-641 (1995).
- [19] И.И. Сасовская, В.Г. Пушин. *ФММ* **60**, 5, 879 (1985).
- [20] T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraiishi, T. Saburi. *Mater. Sci. Eng.* **A273-275**, 166 (1999).
- [21] P. Plaha, K. Schwartz, J. Luits. WIEN 97. Vienna University of Technology (1997). (Improved and updated Unix version of the origin copyrighted WIEN-code, which was published by P. Plaha, K. Schwartz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990)).
- [22] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [23] J. Yamashita, S. Asano. *Prog. Theor. Phys.* **48**, 2119 (1972).
- [24] T. Suburi, S. Nenno, T. Fukuda. *J. Less-Comm. Met.* **125**, 92 (1986).
- [25] В.В. Немошкаленко. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. *Наук. думка, Киев* (1972). 315 с.
- [26] В.А. Трофимова, К.М. Колобова, С.А. Немнонов. В сб.: Электронная структура переходных металлов, их сплавов и интерметаллических соединений / Под ред. В.В. Немошкаленко. *Наук. думка, Киев* (1979). С. 178.
- [27] G. Botton, G. Guo, W. Temmerman, C. Humphreys. *Phys. Rev.* **B54**, 3, 1682 (1996).
- [28] Y. Murakami, D. Shindo, K. Otsuka, T. Oikawa. *J. Electron Microscopy* **47**, 4, 301 (1998).
- [29] D. Pearson, C. Ahn, B. Fultz. *Phys. Rev.* **B47**, 14, 8472 (1993).
- [30] S.A. Shabolovskaya. *J. de Phys. IV* **5**, C8-1199 (1995).