

Nb 掺杂影响 NiTi 金属间化合物电子结构的 第一性原理计算^{*}

吴红丽[†] 赵新青 宫声凯

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2009 年 7 月 13 日收到, 2009 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法,计算了 Nb 元素掺杂对 B2 构型 NiTi 金属间化合物电子结构的影响.点缺陷生成能的计算结果表明,Nb 原子掺杂后,NiTi 中产生 Ni 原子和 Ti 原子空位和反位点缺陷所需要的能量均明显升高.态密度计算结果表明,Nb 原子掺杂后与临近原子发生了明显的 s-s, p-p 和 d-d 电子相互作用,增加了与临近原子之间的电荷密度,有利于 Nb 与合金原子的成键.这些由 Nb 掺杂所导致的 NiTi 电子结构和键合特征的变化均有利于促进 Nb 与合金原子的相互作用,在一定程度上束缚了合金原子的迁移,有利于提高 NiTi 合金的抗氧化性能.

关键词: NiTi 金属间化合物,点缺陷,电子结构,第一性原理计算

PACC: 7115A, 7115H, 7320A, 8160

1. 引 言

金属间化合物是由两种金属或者类金属组成的具有整数化学计量比的化合物,由于其晶体结构的有序性以及金属键与共价键共存的特点,使金属间化合物具有一系列优异的性能,成为制造新一代高推重比航空发动机等动力装置的关键材料之一.目前对 Ti-Al 和 Ni-Al 金属间化合物的研究较为广泛,然而,由于它们的室温塑性和强度有限,因此,限制了其在工业上的应用.发展性能优良的结构材料仍是高性能结构材料领域的研究热点之一.

NiTi 金属间化合物的室温塑性高达 20% 以上,是目前金属间化合物中塑性最好的.长期以来,二元 NiTi 金属间化合物作为具有优良形状记忆效应的功能材料得以深入研究,并在生物医学、自动控制、航空航天等领域得到了广泛的应用^[1-3].为了探索 NiTi 金属间化合物作为高温结构材料应用的潜力,需要提高 NiTi 合金的强度.近年来,徐惠彬等^[4-7]对高强度 NiTi 形状记忆合金进行了深入探索研究,大幅度地提高了 NiTi 合金的室温和高温强度,显示出 NiTi 合金作为新型低密度高温结构材料的应用潜

力,有望作为在 650—800 °C 范围内高推比航空发动机使用的高压压气机叶片和机匣等重要构件.

作为高温结构材料,其高温抗氧化性能是应用的关键指标,也是目前金属间化合物工业应用的“瓶颈”问题之一.研究报道发现,如其他金属间化合物一样,NiTi 金属间化合物的高温抗氧化性能不够理想^[8-11].添加合金化元素是改善合金性能的有效方法.赵新青等^[12,13]发现在 NiTi 合金中加入微量 Nb 元素,显著提高了合金的高温抗氧化性能.弄清 Nb 在其中的作用机理对于设计新型高温合金有着重要的研究意义.然而,迄今为止,对于 Nb 元素在 NiTi 金属间化合物氧化过程中的作用机理尚未见文献报道.

合金的宏观氧化性能与其微观电子结构息息相关,然而目前通过实验很难得到体系的微观电子方面的信息,而第一性原理计算则在电子层次的研究中显示出无可比拟的优势,广泛应用在金属间化合物的微观电子结构与宏观性能关系的研究中^[14-21].本文采用第一性原理方法,着重研究 Nb 对 B2 构型 NiTi 的电子结构以及键合特征方面的影响,对 Nb 在 NiTi 金属间化合物氧化过程中的作用机理提供理论信息.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50801003)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 200800061041)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hlwu@buaa.edu.cn

2. 计算方法的选择和模型的建立

所有的计算均采用 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成的. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法^[22, 23]. 本文中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过 GGA 的 PW91 计算方案来处理, 电子波函数通过平面波基矢组扩展. 为了尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势 USP^[24]来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 选取 Ti, Ni 和 Nb 原子的价电子组态分别为 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, $3d^8 4s^2$ 和 $4p^6 4d^4 5s^1$, 其他轨道电子则视为芯电子. 平面波截断能取为 500 eV. 迭代计算时每个原子的总能量收敛设为 1.0×10^{-6} eV, 每个原子上的力低于 0.005 eV/nm, 公差偏移小于 0.0002 nm, 应力偏差小于 0.1 GPa. NiTi 晶体属于体心立方 CsCl 型 B2 结构, 是由 Ni 原子和 Ti 原子分别以简单立方格子沿体对角线错开半个周期重叠而成, 体心原子与顶角原子是两种不同的原子. 晶格常数为 $a = b = c = 0.3015$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 本文选择 $2 \times 2 \times 2$ 的 NiTi 超晶胞结构作为计算的模型, 构型如图 1 所示.

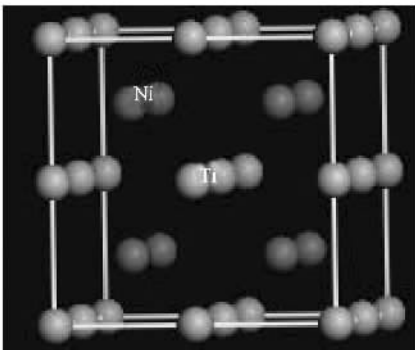


图 1 B2 构型 NiTi $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞模型

3. 计算结果和讨论

3.1. Nb 原子对 B2 NiTi 点缺陷生成能的影响

在 NiTi 高温氧化过程中, Ni 原子和 Ti 原子的

扩散是直接影响其抗氧化性能一个重要的过程, 而产生 Ni 和 Ti 原子点缺陷则是原子扩散过程进行的前提条件. 理想的 B2 NiTi 结构属于体心立方结构, 是由 Ni 原子和 Ti 原子分别占据体心原子与顶角原子. 在实际应用中, NiTi 结构往往偏离理想结构, 而产生点缺陷. 在纯 NiTi 中存在 Ni 原子和 Ti 原子晶格位置的空位点缺陷和反位点缺陷. 当添加合金化元素后, 还存在取代位置缺陷. 因此, 在纯 NiTi 结构中, 存在 4 种基本的单点缺陷类型, 即 Ni 空位, Ti 空位, Ni 反位(Ni 占据 Ti 位置), Ti 反位(Ti 占据 Ni 位置), 分别标记为 V_{Ni} , V_{Ti} , Ni_{Ti} , Ti_{Ni} ; 当添加 Nb 元素后, 除了上述 4 中点缺陷外, 还有 Nb 取代 Ti 或者 Ni 所形成的点缺陷, 标记为 Nb_{Ti} 和 Nb_{Ni} . 点缺陷生成能(H_d)是衡量点缺陷生成难易程度的一个重要指标. 由于多个点缺陷并存的情况比较复杂, 本论文只对单点缺陷 V_{Ni} , V_{Ti} , Ni_{Ti} , Ti_{Ni} , Nb_{Ti} 和 Nb_{Ni} 的生成能进行研究, 根据文献^[25—27], 点缺陷生成能(H_d)定义为

$$H_d = \frac{\partial \Delta H}{\partial x_d} = \frac{\Delta H_d - \Delta H_{NiTi}}{x_d}, \quad (1)$$

其中 ΔH_d 是含有点缺陷的 B2 构型 NiTi 体系的形成能, ΔH_{NiTi} 是理想 B2 NiTi 体系的形成能, x_d 为点缺陷的原子浓度. 在本文中, 对于取代点缺陷 Ti_{Ni} , Ni_{Ti} , Nb_{Ti} , Nb_{Ni} 来讲, 由于超晶胞中原子总数为 16, 因此, 单个点缺陷的原子浓度为 $x_d = 1/16$. 而对于空位缺陷 V_{Ni} 和 V_{Ti} 来讲, 由于产生一个空位后, 超晶胞中原子总数变为 15, 因此, 单空位点缺陷的原子浓度为 $x_d = 1/15$. NiTi-Nb 和 NiTi 体系的形成能定义为

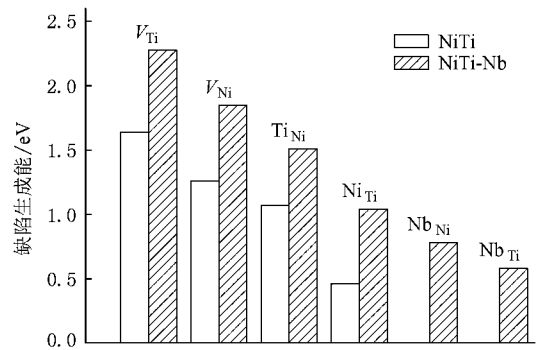


图 2 掺杂 Nb 原子前后 B2 NiTi 合金中的各点缺陷生成能对比图
合金生成前后总能量的变化, 即

$$\begin{aligned} \Delta H(Ni_{1-x-y}Ti_yNb_x) = & E(Ni_{1-x-y}Ti_yNb_x) \\ & - (1-x-y) \times E(Ni) \\ & - yE(Ti) - xE(Nb), \quad (2) \end{aligned}$$

$$\Delta H(Ni_{0.5}Ti_{0.5}) = E(Ni_{0.5}Ti_{0.5}) - 0.5E(Ni)$$

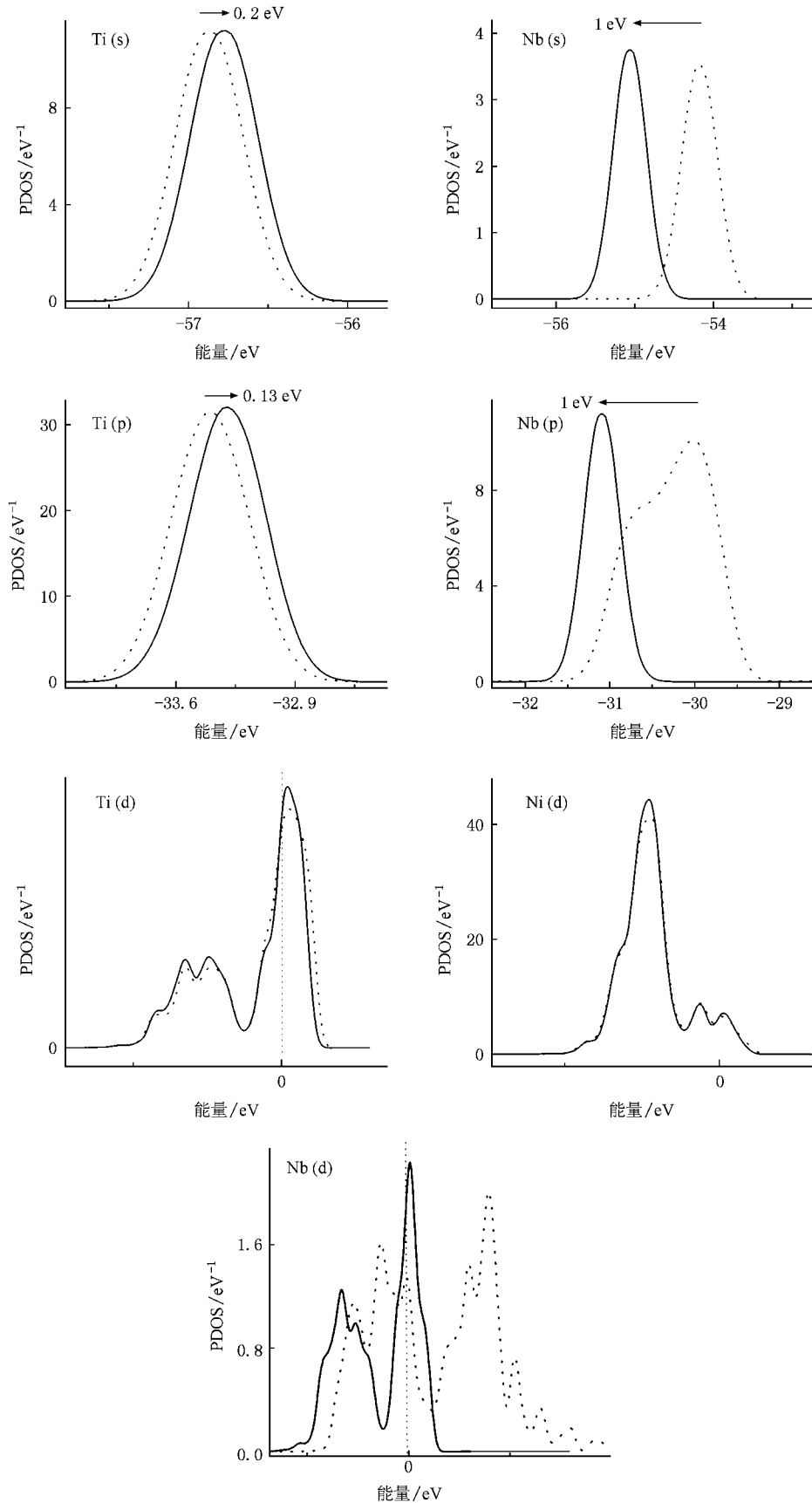


图 3 Nb 掺杂前后 Nb, Ti, Ni 原子中 s, p 和 d 电子的分波态密度 (PDOS) 图 (虚线为掺杂前, 实线为掺杂后)

$$-0.5E(\text{Ti}), \quad (3)$$

其中 x 和 y 分别是 Nb 和 Ti 在合金中的摩尔分数, $E(\text{Ni})$, $E(\text{Ti})$, $E(\text{Nb})$ 和 $E(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Nb}_x)$ 分别是 Ni, Ti, Nb 和 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Ti}_y\text{Nb}_x$ 合金体系的总能量. 根据上述公式和计算方法, 添加 Nb 元素前后 NiTi 金属间化合物中单点缺陷能计算结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出, 在 NiTi 中掺杂 Nb 原子后, 无论是空位点缺陷还是反位点缺陷生成能均明显高于纯 NiTi 体系的相应项. 换言之, 添加 Nb 原子以后, NiTi 体系中的点缺陷生成能均升高, 即形成相应点缺陷所需要的能量增加. 点缺陷是原子扩散的基础, 点缺陷形成能的升高将在一定程度上削弱 NiTi 合金中 Ni 原子和 Ti 原子的扩散, 有利于提高 NiTi 合金的抗氧化性能, 与实验结果相一致^[12,13]. 此外, 从图 2 中的数据还可以看出, 点缺陷生成能 Nb_{Ni} 比 Nb_{Ti} 高, 即 Nb 取代 Ni 所需要的能量比取代 Ti 所需能量高, 因此, Nb 较容易取代 Ti 原子位置, 这一结果与 Xu 等的预测结果相符合^[28].

3.2. Nb 原子对 B2 NiTi 态密度和电荷密度的影响

添加 Nb 元素后, NiTi 体系中的电子相互作用较纯 NiTi 发生了变化, 成键作用因此也将发生改变, 增加了 Nb-Ti 和 Nb-Ni 之间的相互作用. 本部分通过第一性原理计算 Nb 原子添加前后, Nb 原子及其最临近 Ni, Ti 原子的分波态密度 (PDOS), 定性研究 Nb 元素对 NiTi 体系键合作用的影响. 由于在 Ni 原子价电子中, d 电子占主要份额, 是其与周围原子发生电子相互作用的主要来源. 因此, 本文计算 Ni 原子的 PDOS 时只考察 d 电子的情况. 图 3 为 Ti 原子和 Nb 原子 s, p, d 电子和 Ni 原子 d 电子的 PDOS 计算结果.

从图 3 可以看出, Nb 原子 s 电子的 PDOS 的峰位明显向低能级移动约 1 eV, 而 Ti 原子 s 电子的

PDOS 峰位则略向高能级移动了约 0.2 eV, Ti 原子和 Nb 原子 p 电子的峰位向相反的方向移动, 彼此靠近. 此外, Nb 原子 s 电子的峰强度增加. 这些结果说明 Nb 原子和 Ti 原子的 s 电子之间发生了明显的 s-s 电子相互作用. Nb 原子和 Ti 原子 p 电子的 PDOS 峰的变化和 s 电子有着类似的情况, 即 Ti 原子和 Nb 原子 p 电子的峰位向相反的方向移动, 彼此靠近. 而且, Nb 原子中 p 电子在 NiTi-Nb 合金中的 PDOS 峰明显比在纯 Nb 合金中的峰窄, 且峰强度也略有增加. 上述 p 电子的态密度在峰位, 峰形和峰强度方面的明显变化均表明 Nb 原子和最临近 Ti 原子的 p 电子之间发生了 p-p 电子相互作用而成键, 使得峰位有了偏移, 价电子离域性变小, 峰变窄. 对于费米能级处各原子 d 电子的 PDOS 峰中, Nb 原子的变化最明显, 主峰明显向低能级方向移动到费米能级处, 且强度明显增加, 峰明显变“瘦”. 这说明 Nb 原子添加到 NiTi 合金中后与周围的 Ni 和 Ti 原子中的 d 电子发生了强烈的 d-d 电子相互作用, 峰强度增加, 电子被束缚, 离域性变小, 峰变窄.

为了进一步研究 Nb 原子与周围合金原子的键合作用, 计算了 Nb 原子掺杂对电荷密度的影响, NiTi 中 (0 1 1) 面的电荷分布如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 与纯 NiTi 相比, Nb 原子取代后, 与临近原子之间的电荷密度明显增加, 这说明 Nb 原子与临近合金原子发生了明显的相互作用, 这一计算结果与上述态密度结果相符合.

上述点缺陷生成能、分波态密度和电荷分布计算结果均表明, Nb 原子掺杂后, 通过与临近 Ni 和 Ti 原子价电子中的 s, p 和 d 电子发生了相互作用, 增加了 Nb 与临近合金原子的键合作用, 提高了电荷密度, 增加了产生 Ni 原子和 Ti 原子点缺陷所需要的能量, 这将在一定程度上束缚合金中 Ni 原子和 Ti 原子的迁移, 有利于提高 NiTi 的抗氧化性能.

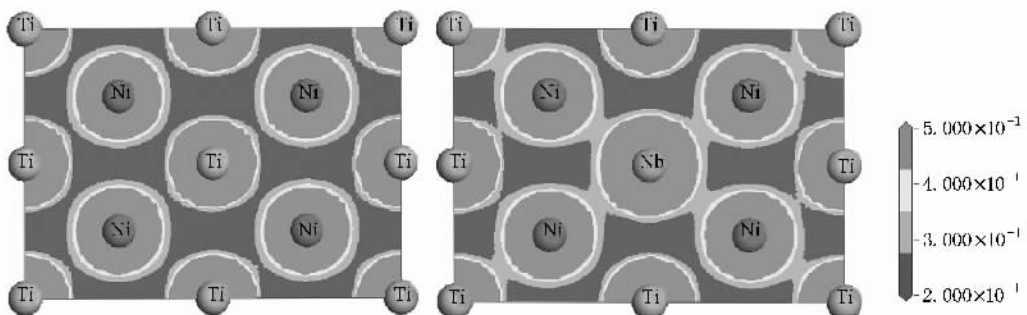


图 4 B2 NiTi (0 1 1) 面的电荷分布图

需要指出的是, NiTi 金属间化合物的氧化是个复杂的热力学和动力学过程, 影响因素很多, 如 O 原子和合金元素的扩散动力学、组分含量和分布以及氧化温度等均会直接影响合金的抗氧化性能, 对于 NiTi 合金高温氧化机理的全面理解尚需将来更多细致深入的实验和理论研究工作。

4. 结 论

采用第一性原理方法计算了 Nb 掺杂对 B2 NiTi 电子结构和键合特征的影响, 得出如下主要结论:

1. 点缺陷生成能的计算结果表明, Nb 原子掺杂后, Ni 原子和 Ti 原子空位和反位点缺陷生成能均明显升高, 即产生 Ni 原子和 Ti 原子缺陷所需要的能量升高。

2. 态密度和电荷密度计算结果表明, Nb 原子掺杂后, 与周围合金原子发生了 s-s, p-p 和 d-d 电子相互作用, 增加了 Nb 周围的电荷密度, 促进了 Nb 原子与临近原子的键合作用。

上述由 Nb 原子掺杂所致的电子结构和键合特征的变化均有利于促进 Nb 与合金原子的相互作用, 在一定程度上限制了合金原子的迁移, 有利于提高 NiTi 合金的抗氧化性能。

- [1] Wever D J, Veldhuizen A G, Vries J de 1998 *Biomaterials* **19** 761
- [2] Ruta R S, Gadiyar A S, Madangopal K 1993 *Corrosion* **28** 217
- [3] Thierry B, Tabrizian M, Trepanier C 2000 *J. Biomed. Mater. Res.* **51** 685
- [4] Xu H B, Meng L J, Li Y 2005 *Chinese Patent* 200510053911 (in Chinese) [徐惠彬、孟令杰、李 岩 2005 中国发明专利 200510053911]
- [5] Zhao X Q, Xu H B, Li Y 2005 *Chinese Patent* 200510053910.7 (in Chinese) [赵新青、徐惠彬、李 岩 2005 中国发明专利 200510053910.7]
- [6] Li Y, Xu H B, Zhao X Q 2005 *Chinese Patent* 200510053909.4 (in Chinese) [李 岩、徐惠彬、赵新青 2005 中国发明专利 200510053909.4]
- [7] Meng L J, Li Y, Zhao X Q, Xu H B 2007 *Acta Aero. Astron. Sin.* **28** 1206 (in Chinese) [孟令杰、李 岩、赵新青、徐惠彬 2007 航空学报 **28** 1206]
- [8] Chan C M, Trigwell S, Duering T 1990 *Surf. Interf. Anal.* **15** 349
- [9] Xu C H, Ma X Q, Shi S Q, Woo CH 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **371** 45
- [10] Chu C L, Wu S K, Yen Y C 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **216** 193
- [11] Varma S K, Chan A, Mahapatra R N 2001 *Oxid. Met.* **55** 423
- [12] Xu J, Zhao X Q, Gong S K, Xu H B 2006 *Acta Met. Sini.* **42** 820 (in Chinese) [徐 舰、赵新青、宫声凯、徐惠彬 2006 金属学报 **42** 820]
- [13] Zhao X Q, Xu J, Tang L, Gong S K 2007 *Intermetallics* **15** 1105
- [14] Song Y, Yang R, Li D, Hub Z Q, Guo Z X 2000 *Intermetallic* **8** 563
- [15] Alvarez J, Rez R P 2001 *Acta Mater* **49** 795
- [16] Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 224 (in Chinese) [李 虹、王绍青、叶恒强 2009 物理学报 **58** 224]
- [17] Song Y, Guo Z X, Yang R 2002 *J. Light Met.* **2** 115
- [18] Bozzolo G, Noebe R D, Mosca H O 2005 *J. Alloy Compd.* **386** 125
- [19] Wu H L, Zhao X Q, Gong S K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7794 (in Chinese) [吴红丽、赵新青、宫声凯 2008 物理学报 **57** 7794]
- [20] Bozzolo G, Noebe R D, Ferrante J, Garg A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **239-240** 769
- [21] Dai Y B, Shu D, Sun B D, Wang J, Zhu G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 210 (in Chinese) [戴永兵、疏 达、孙宝德、王 俊、祝国梁 2009 物理学报 **58** 210]
- [22] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [23] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 250
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Lozovoi A Y, Ponomarev K V, Vekilov Y K, Korzhavnyi P A, Abrikosov I A 1999 *Phys. Solid. State.* **41** 1494
- [26] Jiang C, Besser M F, Sordelet D J, Gleeson B 2005 *Acta Mater.* **53** 2101
- [27] Korzhavnyi P A, Ruban A V, Lozovoi A Y, Vekilov Y K, Abrikosov I A, Johansson B 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6003
- [28] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q 1997 *Philos. Mag.* **75** 1185

Effect of Nb on electronic structure of NiTi intermetallic compound : A first-principles study^{*}

Wu Hong-Li[†] Zhao Xin-Qing Gong Sheng-Kai

(School of Materials Science and Engineering , Beihang University , Beijing 100191 , China)

(Received 13 July 2009 ; revised manuscript received 4 September 2009)

Abstract

The electronic structure of pure and Nb doped *B2* NiTi have been calculated with the first-principle ultrasoft pseudopotential approach of the plane wave based on the density functional theory aiming at examining the effect of Nb on the electronic structure and bonding characteristic of NiTi. The point defect formation energy calculation results show that the introduction of Nb largely enhances the energy required to form the vacancies and anti-sites of both Ni and Ti sublattice. Furthermore , the calculation results on the partial density of states (PDOS) suggest that the addition of Nb increase the s-s , p-p and d-d electronic interactions between Nb and neighboring Ni and Ti atoms. The electron density of NiTi was also increased with the introduction of Nb. All these Nb-inuced results on electronic structure and bonding characteristic may hamper the hop of Ni and Ti atoms , which may facilitate to improve of oxidation resistance of NiTi intermetallic compound in the experimental findings.

Keywords : NiTi intermetallic compound , point defect , electronic structure , first-principles calculations

PACC : 7115A , 7115H , 7320A , 8160

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50801003) and Ph.D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 200800061041).

[†] Corresponding author. E-mail hlwu@buaa.edu.cn