

Cu掺杂对TiNi合金马氏体相变路径影响的第一性原理研究

严顺涛 姜振益

First principles study of the effect of Cu doping on the martensitic transformation of TiNi alloy

Yan Shun-Tao Jiang Zhen-Yi

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 130501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.130501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.130501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[熵产最小化理论在传热和热功转换优化中的应用探讨](#)

[Discussion on the application of entropy generation minimization to the optimizations of heat transfer and heat-work conversion](#)

物理学报.2016, 65(18): 180503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.180503>

[实验室光致电离等离子体中激发过程的研究](#)

[Excitation processes in experimental photoionized plasmas](#)

物理学报.2016, 65(11): 110503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.110503>

[锂离子进入碳纳米管端口速度的分子动力学模拟](#)

[Molecular dynamics simulation of average velocity of lithium iron across the end of carbon nanotube](#)

物理学报.2014, 63(20): 200508 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.200508>

[\(火积\)理论在热功转换过程中的应用探讨](#)

[Discussion on the application of entransy theory to heat-work conversion processes](#)

物理学报.2014, 63(19): 190501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.190501>

[圆柱形热集中器理论、仿真和实现](#)

[Cylindrical thermal concentrator: theory, simulation, and implement](#)

物理学报.2014, 63(17): 170507 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.170507>

Cu掺杂对TiNi合金马氏体相变路径影响的第一性原理研究*

严顺涛[†] 姜振益[‡]

(西北大学现代物理研究所, 陕西省理论物理前沿重点实验室, 西安 710069)

(2017年3月27日收到; 2017年4月28日收到修改稿)

不同浓度的Cu元素掺杂会极大地影响TiNi二元合金的物理性质和相变行为。为了解释其中的物理机制, 本文通过第一性原理计算, 对TiNi和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅的相变机制和相稳定性进行了计算和讨论。通过计算Cu掺杂前后立方相到正交相、再到单斜相过程中的相变路径和相变势垒, 解释了Cu掺杂对二元合金TiNi相变过程的影响。计算结果表明: TiNi合金的正交相和单斜相之间存在一个大小为1.6 meV的相变势垒; 而对于Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, 这两个相之间的相变势垒大小至少为10.3 meV, 如此大的一个相变势垒意味着Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金的正交相很难跨过势垒相变到单斜相。

关键词: 第一性原理, Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, 声子谱, 相变路径

PACS: 05.70.-a, 63.20.dk, 81.30.Kf, 71.20.Be

DOI: 10.7498/aps.66.130501

1 引言

近年来, 形状记忆合金因其具有形状记忆效应、超弹性等独特性能, 在工程材料领域得到了广泛应用^[1–3]。合金化元素Cu(0%—25%)的添加会极大地影响二元合金TiNi的相变行为和物理性质^[4–6]。骆苏华^[7]通过实验发现, 对TiNi_(1-x)Cu_(x)(*x*代表Cu的掺杂比例)合金进行冷热循环时, 合金的相变过程和相变温度受Cu含量的影响很大, 并且Cu原子对Ni原子的取代有利于降低相变点对成分的敏感性。杨宏进等^[8]、He^[9]、骆苏华^[7]的实验结果表明, 近等原子比TiNi合金的马氏体相变温度为30—40 °C, 而且Ni和Cu原子含量也都会极大地影响合金的相变点。Zhang等^[10]使用X射线衍射研究了TiNi_(1-x)Cu_(x)合金的晶格常数随Cu掺杂量的变化规律, 同时借助于第一性原理方法计算了TiNi_(1-x)Cu_(x)(*x*=0.1,

0.2, 0.3)合金的电子态密度和形成焓。Si等^[11]通过第一性原理计算了TiRh合金的声子色散曲线, 研究了合金的相稳定性和相变机制。Otsuka和Ren^[12]认为TiNi合金的B2相为立方结构(空间群为Pm-3m), 晶格常数为0.3015 nm, B19相为正交结构(空间群为Pbcm). Hehemann和Sandrock^[13]认为TiNi合金的低温相为B19'相(单斜结构, 空间群为P2₁/m). 关于TiNi合金相变过程的研究, Ye等^[14]假设了一条相变路径, B2相到B19相, B19相到B19'相, 中间所有的结构都是由不同的c/a引起的。Ramachandran等^[15]通过实验研究了Cu掺杂对TiNi合金热电特性的影响。Teng等^[16]对TiNi_(1-x)Cu_x三元合金的电子结构和形状记忆行为进行了研究, 但是他们并没有对相变路径进行描述。至今为止, TiNi_(1-x)Cu_x三元合金的相变机制和相变路径尚未见相关报道, 也未见对Cu掺杂前后TiNi合金相变过程的不同进行解释。本文通过TiNi和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金相变过程的对比

* 国家自然科学基金(批准号: 10647008, 50971099, 51572219)和陕西省自然科学基金(批准号: 2015JM1018)资助的课题。

† 通信作者. E-mail: yanshuntaofreedom@163.com

‡ 通信作者. E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn

来阐述Cu掺杂对TiNi合金相变过程的影响.

2 计算方法和模型

我们采用线性响应法和冻结声子法来计算声子谱, 并且通过对声子谱进行分析和总能计算来找到合适的相变路径. 本文通过第一性原理的方法, 以密度泛函理论为基础, 使用Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)^[17] 程序. 计算采用的是广义梯度近似, Perdew, Burke 和 Ernzerhof^[18] 交换关联泛函, 投影缀加平面波方法^[19,20]. 对于 TiNi 和 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 合金, 平面波截断能分别取 400 eV 和 450 eV. 布里渊区 k 点划分采取 Monkhorst-Pack 方案^[21]. 对于 TiNi 合金的 B2 相、B19 相、B19' 相, 布里渊区 k 点划分方案采用的是 $11 \times 11 \times 11$; 对于 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 合金的各个相, k 点划分方案为 $7 \times 7 \times 7$. 体系总能的收敛

标准为 1×10^{-6} eV/atom. 计算所需要的所有参数包括 ENCUT, K 格点、SIGMA 等都进行了收敛性测试, 来确保恰当的计算精度和计算效率. 声子谱是通过 PHONOPY 和 VASP 软件包结合计算, 分别采用线性响应法和冻结声子法两种方法. 计算 Hellmann-Feynman 力时, 引入的原子最大位移为 0.01 Å, 为了得到精确的结果, 对于 B19 相和 B19' 相, 两种声子谱计算方法都采用的是 $2 \times 2 \times 2$ 超胞, 而对于 B2 相, 采用的是 $3 \times 3 \times 3$ 超胞.

3 结果与讨论

3.1 晶格结构和能量

TiNi 和 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 合金各个晶相的结构构型都经过了充分优化, 所采用的初始结构为实验数据^[22–24]. 这三个相的结构示意图如图 1.

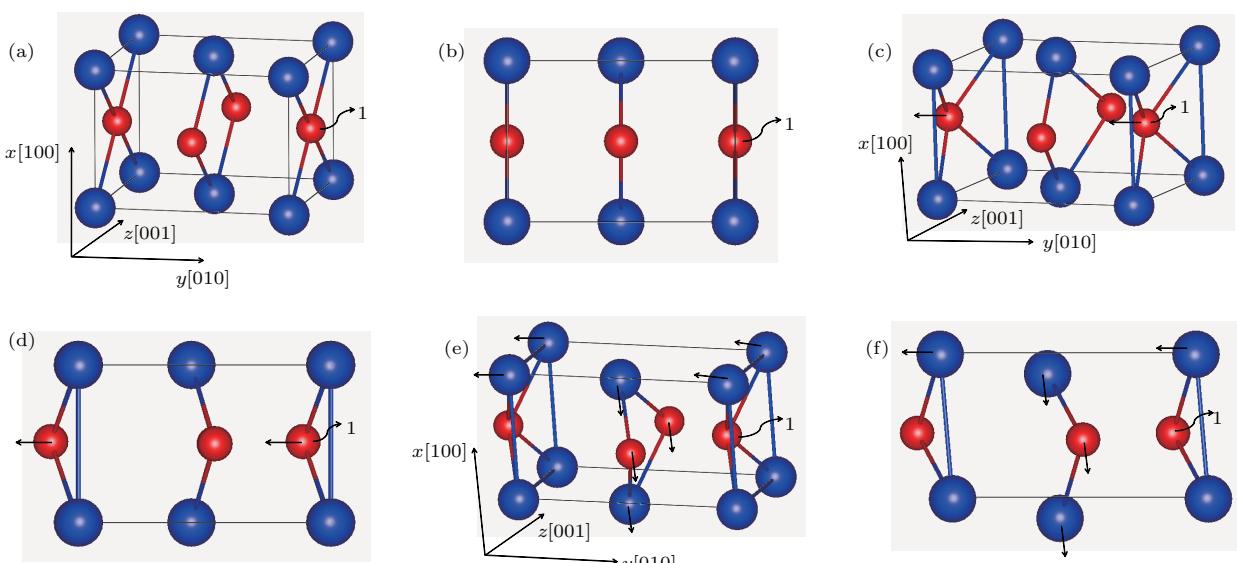


图 1 (网刊彩色) TiNi 合金各个相的结构 (a) B2 相; (b) B2 相沿着 $z[001]$ 方向的侧视图; (c) B19 相; (d) B19 相沿着 $z[001]$ 方向的侧视图; (e) B19' 相; (f) B19' 相沿着 $z[001]$ 方向的侧视图; 大的蓝色球和小的红色球分别代表 Ti 原子和 Ni 原子

Fig. 1. (color online) Various crystal structures of TiNi: (a) B2 phase; (b) side view of B2 phase from the $z[001]$ direction; (c) B19 phase; (d) side view of B19 phase from the $z[001]$ direction; (e) B19' phase; (f) side view of B19' phase from the $z[001]$ direction. Ti and Ni atoms are indicated by the larger blue and smaller red spheres, respectively.

图中的位置 1 代表的是 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 合金中 Cu 原子的替换位置, 其中 Cu 的掺杂量为 25%. 对于 TiNi 合金, B2 相的能量最高, B19' 相的能量最低, 从计算结果和实验数据对比可以看出, 在一定的计算精度内, 计算结果和实验符合得很好^[13,25,26]. 对于 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 合金, B19' 相的能量比 B19 相高, 这与实验现象是符合的. Cu 掺杂比

超过 15% 时, B19' 不再出现. 具体结果和数据列于表 1 和表 2.

3.2 声子色散谱

图 2 给出了用线性响应法和冻结声子法计算的 TiNi 合金 B2 相、B19 相和 B19' 相的声子色散曲线.

表1 TiNi合金B2相, B19相和B19'晶格常数和相对能量的对比

Table 1. Lattice constants and relative energy of B2, B19 and B19' of TiNi from our calculations as well as previous experimental and theoretical works.

	结构	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	γ	$E - E_{\text{B}2}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
本文结果	B2		3.015		90°	0
	B19	4.156	2.846	4.601	90°	-0.036
	B19'	4.117	2.883	4.623	96.8°	-0.044
文献结果	B2 [24]		3.013		90°	—
	B19 [22]	4.224	2.899	4.510	90°	—
文献结果	B19' [23]	4.110	2.910	4.660	98°	—

表2 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 合金B2相, B19相和B19'晶格常数和相对能量的对比

Table 2. lattice constants and relative energy of B2, B19 and B19' of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ from our calculations as well as previous experimental and theoretical works.

	结构	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	γ	$E - E_{\text{B}2}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
本文结果	B2		3.08		90°	0
	B19	2.838	4.226	4.599	90°	-0.073
	B19'	2.88	4.117	4.59	98.97°	-0.070
文献结果	B19 [22,27]	2.88	4.280	4.520	90°	—
	B19' [28]	2.896	4.16	4.698	99.29°	—

通过对B2相声子谱中的本征矢进行分析可知Ti原子和Ni原子的贡献. 图2(a)中, $X1', X5', M1', R15'$ 和 $M5'$ (底部)代表Ni原子的位移; 而 $X1, X5, M4', R25'$ 和 $M5'$ (顶部)代表Ti原子的位移; 两个 $T15$ 模式代表Ti原子和Ni原子共同参与的振动模式. 从图2(a)可以看出, B2相在 $M[110]$ 点和 $\Gamma-R$ 处存在较大的虚频, 而B19相和B19'在沿着所有高对称点上都没有虚频. 这就

原子的位移; 两个 $T15$ 模式代表Ti原子和Ni原子共同参与的振动模式. 从图2(a)可以看出, B2相在 $M[110]$ 点和 $\Gamma-R$ 处存在较大的虚频, 而B19相和B19'在沿着所有高对称点上都没有虚频. 这就

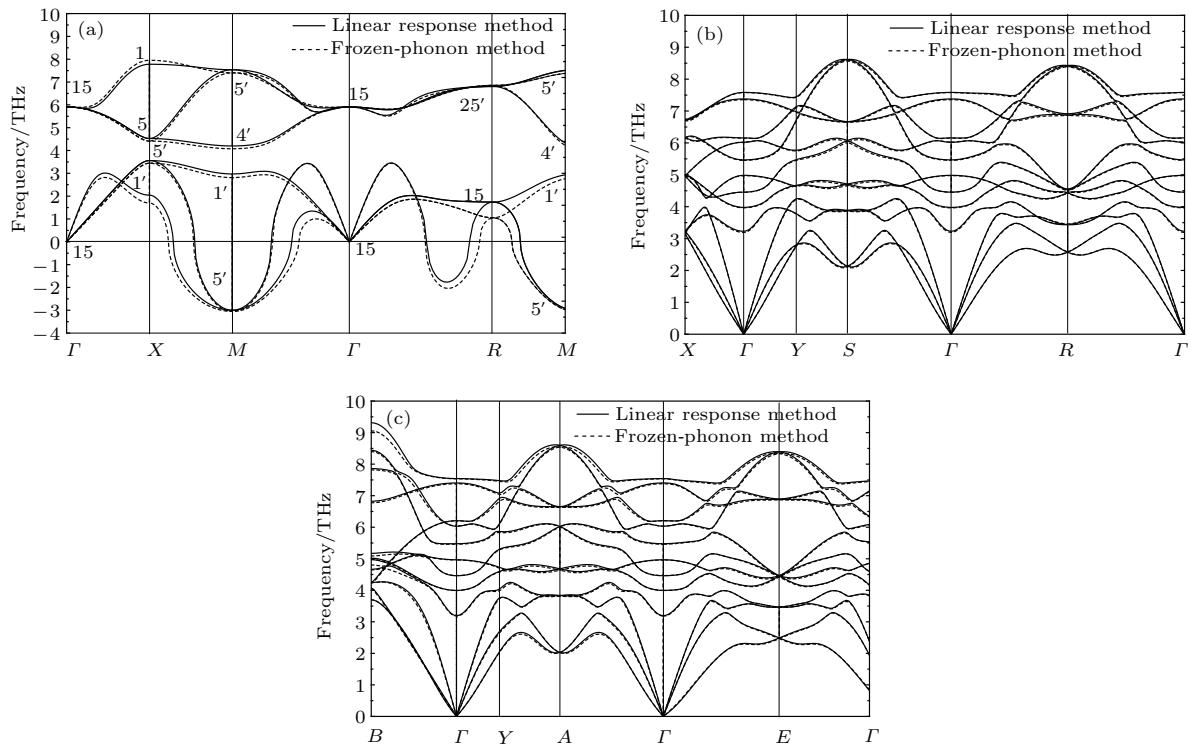


图2 TiNi合金的各个相的声子谱 (a) B2相; (b) B19相; (c) B19'相

Fig. 2. Phonon-dispersions of TiNi: (a) B2 phase; (b) B19 phase; (c) B19' phase.

说明B19相和B19'相起码在局域上是稳定的。从线性响应法和冻结声子法的结果来看, B2相的最大频率分别为7.78 THz和7.95 THz, 和之前的结果8.12 THz^[29]差距不大; 虚频的最低值是-3.01 THz和-3.05 THz, 而在文献^[29]的结果中, 虚频最低值为-3.16 THz。在我们的计算结果中, B19相的最高值为8.62 THz和8.57 THz, 比文献^[2]中的8.21 THz略大。对于B19'相来说, 最高值为9.04 THz和9.31 THz, 文献^[29]中最高值为9.20 THz。从以上B2相、B19相和B19'相声子频率的对比来看, 计算结果和文献的结果符合得比较好。B2相的虚频意味着在低温时很不稳定^[30], 这和实验结果是一致的。

3.3 相变路径和能量曲线

下面分两部分来讨论TiNi和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅的相变过程。首先讨论B2相到B19相的相变过程。通过对B2相声子色散谱最大虚频点M所对应的本征矢进行分析, 找到了对应Ti原子和Ni原子的振动方向, 即[110]_{cubic}方向, 这与文献^[1]中的结果

一致, 他们认为, B2相的不稳定性是由于原子沿着[110]_{cubic}方向的振动引起的。因此, 在我们的研究中, 将Ni原子的坐标和晶格常数线性地插入到初相B2相和末相B19相的结构中。这一过程用下式来表述:

$$C_{\lambda_1}^{\text{Ni}} = (\lambda_1 - 1) \times \frac{C_{\text{B2}}^{\text{Ni}} - C_{\text{B19}}^{\text{Ni}}}{10} + C_{\text{B19}}^{\text{Ni}},$$

$$L_{\lambda_1} = (\lambda_1 - 1) \times \frac{L_{\text{B2}} - L_{\text{B19}}}{10} + L_{\text{B19}}, \quad (1)$$

λ_1 是反应坐标, 代表B2相和B19相之间第 λ_1 个结构; C 是原子坐标的各个分量; L 是晶格常数 a , b 和 c ; λ_1 取值从1到11, $\lambda_1 = 1$ 代表末相B19相的结构, 而 $\lambda_1 = 11$ 代表初相B2相的结构。

再讨论B19到B19'相变过程。通过图1(d)和图1(f)的对比, 可以发现, B19相和B19'相的主要差异在于 γ 角度的变化; Vishnu和Strachan^[31]对于B19相和B19'相的研究采用的是线性插入法, 我们可以认为B19相到B19'相的相变是一个面内的滑移和剪切应变合力的结果。同样采用插值方法, 将晶格常数和单斜角度 γ 线性插入到B19相

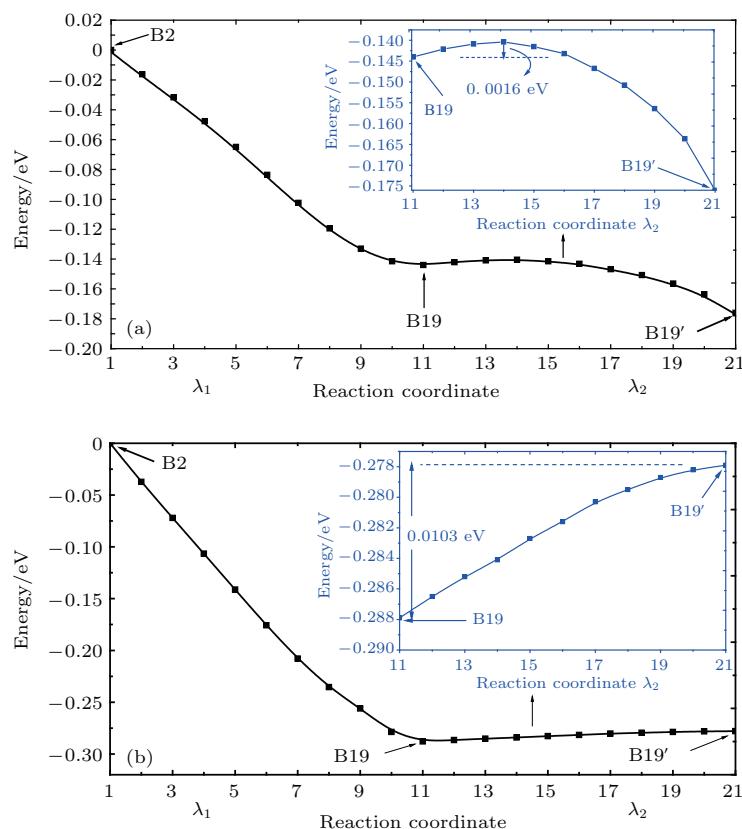


图3 (a) TiNi合金相变过程的能量曲线; (b) Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金相变过程的能量曲线; λ_1 表示B2到B19相变过程的反应坐标, λ_2 表示B19到B19'相变过程的反应坐标

Fig. 3. (a) Energy pathway of TiNi as a function of λ_1 and λ_2 ; (b) energy pathway of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ as a function of λ_1 and λ_2 .

和B19'相之间。与B2相到B19相相变过程类似，将B19相到B19'相的相变过程用下式来表达：

$$\begin{aligned} L_{\lambda_2} &= (\lambda_2 - 11) \times \frac{L_{B19'} - L_{B19}}{10} + L_{B19}, \\ A_{\lambda_2} &= 90^\circ + 0.68^\circ \times (\lambda_2 - 11), \end{aligned} \quad (2)$$

λ_2 是反应坐标，代表B19相和B19'相相变过程之间第 λ_2 个结构； L 是晶格常数 a, b 和 c ； A 是单斜角度 γ ，取值从 90° 到 96.8° ； λ_2 取值从11到21， $\lambda_2 = 11$ 代表B19相， $\lambda_2 = 21$ 代表B19'相。

对于Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金的相变过程，通过对Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金各个相的结构进行优化，与TiNi合金各个相的结构对比发现（见表1和表2），它们的同一相属于相同的晶系，只有晶格常数、原子坐标、单斜角度等物理量发生了微小变化。因此，我们认为Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅的相变过程类似TiNi合金，相变过程也用方程1和方程2的原理来表达。

TiNi合金和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金的相变能量曲线如图3(a)和图3(b)所示。对于TiNi合金，B2相和B19相之间没有相变势垒，这与Kibey等^[32]的计算结果一致。B19相和B19'相之间存在一个1.6 meV大小的势垒，Vishnu和Strachan^[31]的结果表明，B19相和B19'相之间存在一个1 meV大小的相变势垒，这与我们的结果相差不大。我们的计算预测到势垒出现的位置是在 $\gamma = 91.8^\circ$ 的结构，这与Vishnu和Strachan^[31]的计算结果 90.8° 比较符合。对于Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金，计算结果表明，B19相和B19'相之间存在一个至少10.3 meV大小的相变势垒，这也就是说B19相很难获得这么大的能量来克服势垒高度相变到B19'相，这与实验上在Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金中未观察到B19'相的现象是符合的。

4 结 论

通过第一性原理计算，TiNi合金和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金相变机制的计算结果表明：

1) TiNi合金的B2相到B19相的相变过程主要是由于 $M(0.5, 0.5, 0)$ 点的声子软化引起的，B2相和B19相之间不存在相变势垒，这与文献[32]的计算结果符合得很好；

2) TiNi合金的B19相和B19'相之间存在一个1.6 meV大小的相变势垒，这与文献[31]的计算结果(1 meV)一致，这表明B19相只需要获得1.6 meV

大小的能量就可以跨过势垒，相变到B19'相达到稳定；

3) 对Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金相变机制的研究发现，B19相和B19'相之间存在一个大小至少为10.3 meV的相变势垒，这就意味着B19相很难跨过势垒相变到B19'相，因此实验上Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金中并没有观察到B19'相；

4) 通过TiNi合金和Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅合金相变路径的对比发现，在向等原子比的TiNi合金中掺入Cu之后，当Cu含量为25%时，合金的相变过程从B2相—B19'相的相变转变为B2相—B19相的相变，B19'相不再出现，这与实验结果符合得很好。

参考文献

- [1] Huang X, Bungaro C, Godlevsky V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014108
- [2] Parlinski K, Parlinskawojtan M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 340
- [3] Buehler W J, Gilfrich J, Wiley R 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1475
- [4] Eckelmeyer K 1976 *Scr. Metall.* **10** 667
- [5] Melton K, Mercier O 1978 *Metall. Trans. A* **9** 1487
- [6] Mercier O, Melton K N 1979 *Metall. Trans. A* **10** 387
- [7] Luo S H 2003 *M. S. Dissertation* (Suzhou: Suzhou University) (in Chinese) [骆苏华 2003 硕士学位论文 (苏州: 苏州大学)]
- [8] Yang H J, Yang G J, Cao J M, Yang H B 2005 *Sci. China Mater.* **24** 27 (in Chinese) [杨宏进, 杨冠军, 曹继敏, 杨华斌 2005 中国材料进展 **24** 27]
- [9] He Z R 1999 *The 7th National Conference on Heat Treatment* Luoyang, China, October 13–16, 1999
- [10] Zhang Z, Elkadem O, Ma Y Z, Balcerzak M, Jurczyk M 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 1444
- [11] Si L, Jiang Z Y, Zhou B, Chen W Z 2012 *Physica B* **407** 347
- [12] Otsuka K, Ren X 2005 *Prog. Mater Sci.* **50** 511
- [13] Hehemann R F, Sandrock G D 1971 *Scr. Metall.* **5** 801
- [14] Ye Y Y, Chan C T, Ho K M 1997 *Phys. Rev. B* **2** 8
- [15] Ramachandran B, Tang R C, Chang P C, Kuo Y K, Chien C, Wu S K 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 511
- [16] Teng Y, Zhu S, Wang F, Wu W 2007 *Physica B* **393** 18
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [22] Nam T H, Saburi T, Nakata Y, Shimizu K I 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 1050
- [23] Prokoshkin S, Korotitskiy A, Brailovski V, Turenne S, Khmelevskaya I Y, Trubitsyna I 2004 *Acta Mater.* **52** 4479
- [24] Pushin V G, Valiev R Z, Yurchenko L I 2003 *J. Phys. IV (Proceedings)* **112** 709

- [25] Huang X, Ackland G J, Rabe K M 2003 *Nature Mater.* **2** 307
- [26] Otsuka K, Sawamura T, Shimizu K 1971 *Phys. Status Solidi A* **5** 457
- [27] Bricknell R H, Melton K N, Mercier O 1979 *Metall. Trans. A* **10** 693
- [28] Gou L, Liu Y, Teng Y N 2014 *Intermetallics* **53** 20
- [29] Zeng Z Y, Hu C E, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2009 *Solid State Commun.* **149** 2164
- [30] Chen B H, Franzen H F 1990 *J. Alloys Compd.* **157** 37
- [31] Vishnu K G, Strachan A 2010 *Acta Mater.* **58** 745
- [32] Kibey S, Sehitoglu H, Johnson D 2009 *Acta Mater.* **57** 1624

First principles study of the effect of Cu doping on the martensitic transformation of TiNi alloy*

Yan Shun-Tao[†] Jiang Zhen-Yi[‡]

(Shaanxi Key Laboratory for Theoretical Physics Frontiers, Institute of Model Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 27 March 2017; revised manuscript received 28 April 2017)

Abstract

As is well known, copper is such an unbelievable element that it can affect the phase transition behaviors of binary TiNi alloy when it displaces Ni element up to near upon 25%. The martensitic transition behaviors of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ alloys appear from high-temperature cubic B2 phase to intermediate B19 structure with orthorhombic system and then finally to low-temperature B19' phase with monoclinic system with $x \leq 10\%$ on cooling, so called two-stage martensitic phase transformation. Whereas, it directly transforms into orthorhombic B19 phase with $x \geq 20\%$ on cooling, so called one-stage martensitic phase transformation. The orthorhombic B19 phase becomes final low-temperature phase while monoclinic phase will be unstable on cooling. The electronic structures and the formation energies of various point defects, Mulliken bond orders, etc. are studied for $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ alloys, however, the phase transition pathway at an atomic level has not been described at all, and further, the difference in transition pathway between TiNi and $\text{Ti}_1\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ has not been understood so far. In this work, we optimize the crystal structures of TiNi and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ alloys with initial geometry from experimental data. In order to choose the proper positions of Cu atom, we calculate the total energy of each doping system and find the most stable configuration. To study the transformation mechanism of TiNi, we calculate the phonon-dispersion spectra of each phase with both frozen-phonon method and linear response method, and then find the atomic vibrations with the imaginary frequency. Finally, with the help of this atomic vibration direction with negative frequency, we find the intermediate structures by the linear interpolation method and calculate their total energies. The phase transformation of TiNi from cubic to orthorhombic phase is driven by the phonon softening at the M point (0.5, 0.5, 0) of Brillouin zone. For orthorhombic and monoclinic phase, TiNi has real phonon frequencies for all k points and modes. A barrier of 1.6 meV is calculated between orthorhombic and monoclinic phase while no barrier is found between cubic and orthorhombic phase of TiNi, so it is easy to transform from cubic to orthorhombic and then to monoclinic phase. There exists a potential energy barrier of 10.3 meV at least between orthorhombic and monoclinic phase for $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, which is too high for its transition to overcome the maximum value of potential energy which corresponds to $\gamma = 93.4^\circ$. The difference in transition pathway between TiNi and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ accords well with the experimental measurement, so that the copper concentration with 25% in binary TiNi alloy will offer a new transition path from cubic to orthorhombic phase.

Keywords: first-principles calculation, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, phonon-dispersion, transition path

PACS: 05.70.-a, 63.20.dk, 81.30.Kf, 71.20.Be

DOI: 10.7498/aps.66.130501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10647008, 50971099, 51572219) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2015JM1018).

† Corresponding author. E-mail: yanshuntaofreedom@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: jiangzy@nwu.edu.cn