

# NiTi 合金的第一性原理研究<sup>\*</sup>

朱建新<sup>1)</sup> 李永华<sup>2)†</sup> 孟繁玲<sup>1)‡</sup> 刘常升<sup>3)</sup> 郑伟涛<sup>1)</sup> 王煜明<sup>1)</sup>

1) 吉林大学材料学院, 长春 130012)

2) 哈尔滨工程大学理学院, 哈尔滨 150001)

3) 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

(2007 年 11 月 6 日收到, 2008 年 2 月 23 日收到修改稿)

采用第一原理平面波方法, 计算了 NiTi 合金 B2 相的体相性质, 如晶格常数, 形成能和结合能, 弹性常数, 计算的结果和实验数据以及别人的计算结果符合得很好. 其次, 计算了 NiTi(100)(110)表面的几何结构和电子结构, 计算结果表明(100)表面具有表面振荡现象, (110)表面产生了表面波纹, 最外层的 Ti 原子相对理想表面向真空层移动了 0.198 Å, Ni 原子向表面内移动了 0.122 Å. 比较表面的电子结构, NiTi(100)表面 Ti 端位较 Ni 端位更容易发生反应, 而(110)表面较体相更稳定.

关键词: NiTi, 第一性原理, 电子结构, 表面

PACC: 7320A, 7120H, 7155D, 7125

## 1. 引 言

自发现形状记忆效应以来, NiTi 形状记忆合金因其在马氏体相变中突出的超弹性和形状记忆效应而被认为是一种重要的记忆合金. 在相变温度 333 K 时, NiTi 合金从母相 B2(CsCl)结构转变为单斜马氏体相(B19'). NiTi 合金主要用于航空领域的电子和机械工程. 20 世纪 70 年代, 又发现其具有良好的生物相容性, 因而广泛用作植入人体的生物医学材料. NiTi 合金的生物相容性主要取决于其表面氧化膜的形成. 在医学应用中, NiTi 合金的生物相容性非常重要, Ti 是一种良好的可植入金属, 而 Ni 对人体有害. 不论如何, 生物相容性是和 NiTi 表面的性质有关.

目前第一性原理自洽计算方法的发展给人们提供了一个很好的解释金属间化合物理论计算的途径<sup>[1-5]</sup>. 对给定金属化合物的晶体结构, 人们可以非常精确地计算出它的平衡晶格参数, 电子结构, 弹性常数, 声子频率, 光学性质, 点缺陷等信息. Sanati 等人<sup>[6]</sup>应用第一性原理能量计算的方法, 对当时的马氏体相结构的实验结构争议进行了论证, 结果发现

KTMO 的结构比 MS 的结果更加稳定, 从而建议今后的第一性原理计算应使用 KTMO 的实验数据建立晶体模型. Bihlmayer 等人<sup>[7]</sup>用 FLAPW 计算了 NiTi, PdTi 的弹性常数, Pasturel 等人<sup>[8]</sup>计算了 NiTi<sub>2</sub>, NiTi, Ni<sub>3</sub>T 的形成能和相稳定性. Parlinski 等人<sup>[9]</sup>计算了 NiTi 奥氏体、马氏体、R 相的晶格动力学. Huang 等人<sup>[10]</sup>计算了 NiTi 的 B2 相声子散射与结构稳定性的关系. Rhee 等人<sup>[11]</sup>计算了 NiTi 的 B2 和 B19' 的光学性质.

## 2. 计算方法与模型

### 2.1. 计算模型

NiTi 合金的最简单的变化表面是(100)表面, 它由交互的金属单层 Ti, Ni 组成, 理想的 NiTi(100)表面分别终止两种金属. NiTi(110)表面的每一层都是由包含了等量的 Ti, Ni 原子的矩形格子组成, 每层与体相的结构相同. 对于(100)表面构建了 7 层原子, 而(110)表面包含 5 层原子, 每种表面在计算过程中都是上面 2 层为自由层, 其余层固定. 在垂直于晶面方向上建立了 1 nm 厚度的真空层, 交替排列形

\* 国家博士后科学基金(批准号: 20060390432 和 20060390969)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: flmeng2001@yahoo.com.cn

‡ E-mail: yonghuali@hrbeu.edu.cn

成层晶结构,用与真空层相接的原子层模拟实际的表面.模型的原子结构示意图如图 1 所示.

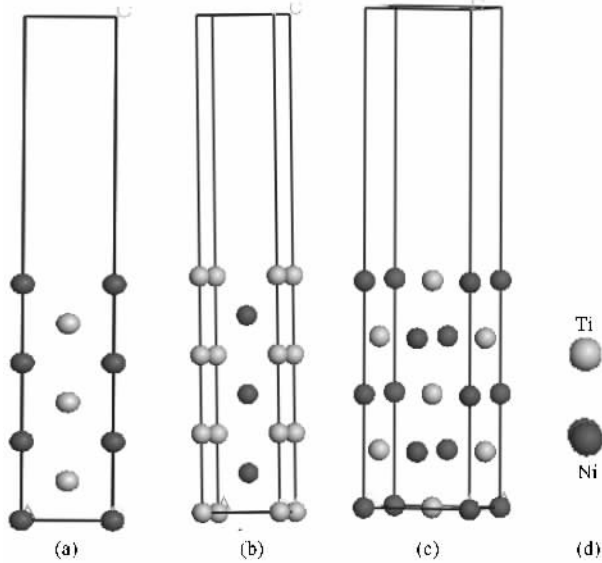


图 1 (a) Ni/NiTi(100)表面 (b) Ti/NiTi(100)表面 (c) NiTi(110)表面 (d) 原子示意图

## 2.2. 计算方法

本文采用 Materials Studio 程序中的 CASTEP<sup>[12]</sup> 模块完成的,基于密度泛函理论(DFT)和赝势平面波法.在计算晶格常数、合金形成热和结合能、弹性常数,利用周期性边界条件,晶体波函数由平面波基来展开,交换关联能函数采用 GGA 中 PBE 的形式,对于赝势的选取比较了平面波超软赝势(Vanderbilt 方案)和模守恒赝势(Lin 方案)的计算结果,最终选择了模守恒赝势(Lin 方案).平面波的截止能量为 660 eV,布里渊区(BZ)的取样根据 Monkhorst-Pack 方法,结构使用  $8 \times 8 \times 8$  Monkhorst-Pack  $K$  点,对结构的优化采用了 BFGS 方法,自洽计算时体系总能量的收敛值取  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom,原子上的受力要求低于  $0.01$  eV/Å,公差偏移小于  $5.0 \times 10^{-4}$  Å,应力偏差小于 20 MPa.

在计算表面结构时,交换关联能函数采用 LDA 中 PA-CZ 的形式,平面波超软赝势(Vanderbilt 方案).平面波的截止能量为 380 eV.采用周期边界条件,BZ 的取样根据 Monkhorst-Pack 方法,根据表面空间结构的不同对(100)(110)表面分别使用  $6 \times 6 \times 1$   $5 \times 5 \times 1$   $K$  点.

## 3. 计算结果与分析

### 3.1. 晶格常数

为了得到 NiTi 的晶格常数,本文构造了不同晶格距离下 B2 结构的 NiTi,计算这些晶格常数下合金体系的总能量.如表 1 所示.从表中可见,B2 结构的平衡晶格常数为  $3.014 \text{ \AA}$ ,与实验值  $3.015 \text{ \AA}$  非常接近,因此本文以下所有的计算数据都是在这个平衡晶格常数下给出的.

表 1 NiTi 合金 B2 相的晶格常数

晶格距离/Å	总能/eV
2.9	-1003.2
3.0	-1003.48
3.014	-1003.5
3.1	-1003.37
3.2	-1003.33

### 3.2. 形成能与结合能

合金的形成能可由下式求得:

$$E_{\text{form}}^{\text{AB}} = E_{\text{tot}}^{\text{AB}} - [cE_{\text{solid}}^{\text{A}} + (1-c)E_{\text{solid}}^{\text{B}}], \quad (1)$$

其中  $E_{\text{solid}}^{\text{A}}$  和  $E_{\text{solid}}^{\text{B}}$  分别是两种单质金属固体在平衡晶格常数下的每个原子平均总能量.

合金的结合能可由下式求得:

$$E_{\text{coh}}^{\text{AB}} = E_{\text{tot}}^{\text{AB}} - [cE_{\text{atom}}^{\text{A}} + (1-c)E_{\text{atom}}^{\text{B}}], \quad (2)$$

其中  $E_{\text{tot}}^{\text{AB}}$  是合金在平衡晶格常数下每个原子的平均总能量, $E_{\text{atom}}^{\text{A}}$  和  $E_{\text{atom}}^{\text{B}}$  分别是两种金属原子自由状态下原子的总能量. $c$  是合金中 A 的原子成分.

计算的 NiTi 形成能和结合能列在表 2 中.从结果对比可以看出,本文的计算结果与其他研究者的计算结果是很接近的.

表 2 NiTi 形成能、结合能

	$E_{\text{form}}$ (eV/atom)	$E_{\text{coh}}$ (eV/atom)
实验值	$-0.345^{[13]}$	$-4.95^{[15]}$
Cal	$-0.33^{[14]}$	$-5.02^{[16]}$
本文计算值	-0.355	-5.003

### 3.3. 弹性常数

在表 3 中列出了计算的弹性常数、其他理论计算的结果和实验值.表中还给出了与马氏体相变有

关的两个参数  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ , 各向异性因素因子  $A = C_{44}/C'$ .

表 3 NiTi 合金 B2 相的弹性常数

	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C'/\text{GPa}$	$A$
实验值 <sup>[17]</sup>	162	132	36	15	2.4
Ca <sup>[18]</sup>	162.4	129.2	34.8	16.6	2.096
Ca <sup>[19]</sup>	165	125	38	20	1.9
本文计算值	156	130	34	13	2.6

### 3.4. 表面几何结构优化

#### 3.4.1. (100) 表面几何结构优化

NiTi (100) 表面优化后, 表面原子的相对位置发生了变化, 产生了表面振荡现象. 对于各原子层之间距离变化的具体数值, 可以通过各自的层间距来表示. 用  $d_0$  表示理想晶格沿 (100) 方向的层间距,

$d_{i, i+1}$  表示  $i, i+1$  层间距 (图 2),  $\delta_{i, i+1} = \frac{d_{i, i+1} - d_0}{d_0}$

$\times 100\%$  表示层间距与理想晶格变化的百分比. 计算的结果在表 4 中给出.

表 4 NiTi (100) 表面结构优化结果

	$\delta_{12}/\%$	$\delta_{23}/\%$
Ni/NiTi 本文计算值	-12.76	5.19
Ti/NiTi 本文计算值	-10.31	5.21
Ni/NiTi 文献结果 <sup>[20]</sup>	-19.83	5.32
Ti/NiTi 文献结果 <sup>[20]</sup>	-23.15	5.51

从表 4 中可以看出, 所得到的结果与文献 [15] 比较, 在第一二层之间相差较大, 而第二三层之间符合得较好. 在文献 [21] 中, 计算了 FeTi (001) 表面的弛豫数据, 当表面是 Fe 终止时  $\delta_{12} = -25.6\%$ , 而表面是 Ti 终止时  $\delta_{12} = -13.9\%$ . Ti 表面在向真空层分布的比 Fe 更深, 与本文一致.

#### 3.4.2. (110) 表面几何结构优化

对同一种原子, 如果在第一层内上浮, 在第二层内就会下沉. 在图 3 中可以看出, 在 NiTi (110) 的最外层表面, 中间 Ti 原子相对 Ni 原子在  $z$  方向位置突出, 而在第二层则相反, Ni 原子的位置比 Ti 原子更加突出一些. 为了描述 (110) 面的波纹程度, 表 5 给出了相应的原子坐标和计算的表面波纹度.  $Z_0$  表示原子的理想晶格沿  $Z$  方向的坐标,  $Z$  表示在表面

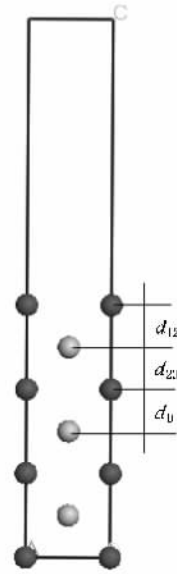


图 2 B2NiTi (100) 表面弛豫计算参数

弛豫后的  $z$  方向原子新坐标  $\bar{Z}_i = \frac{Z_{ni} + Z_{ti}}{2}$  表示在表面弛豫后层的新位置,  $d_i = \bar{Z}_i - \bar{Z}_{i+1}$  表示新的层间距,  $\delta_i = \frac{d_i - d_0}{d_0} \times 100\%$  表示层间距变化比,  $\gamma_i = \frac{Z_{ti} - Z_{ni}}{d_0} \times 100\%$  表示层的波纹程度,  $d_0$  为理想晶格层间距.

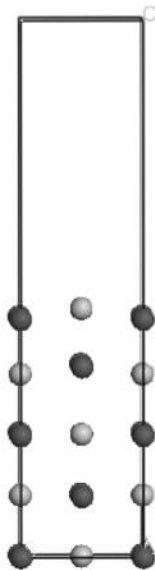


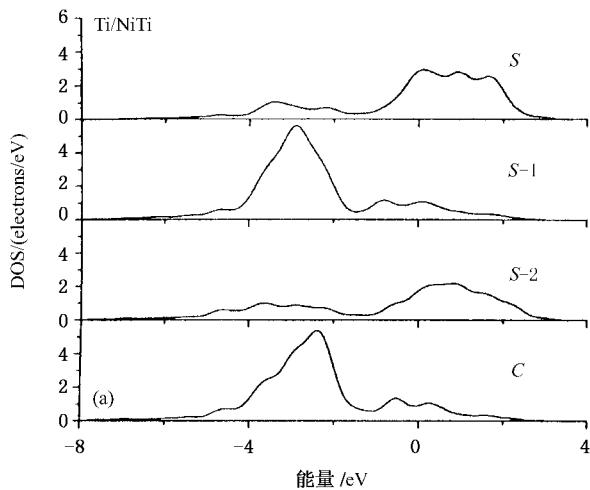
图 3 B2NiTi (110) 表面弛豫结果

从表 5 中可以看出, 对于清洁的 NiTi 最外层的

Ti 原子相对理想表面向真空层移动了  $0.198\text{\AA}$ , Ni 原子向表面内移动了  $0.122\text{\AA}$ , 在表面的第二层刚好相反. 这与表面波纹变化相符. 表面波纹分别为  $\gamma_1 = 15.38\%$ ,  $\gamma_2 = -13.98\%$ , 由于没找到关于 NiTi (110) 表面波纹的实验数据, 这里用 NiAl 的数据做对比来检验本文的计算结果, B2 结构的 NiAl 实验的晶格常数是  $2.889\text{\AA}$ , 小于 NiTi 的  $3.014\text{\AA}$ . David 和 Noonan<sup>[22]</sup> 用低能电子衍射实验 (LEED) 研究了清洁的 NiAl (110) 表面, 研究的结果表明 NiAl (110) 表面有较大的波纹, 最外层的 Ni 向体内相对与理想表面下沉了  $6.0\%$ , 而表面的 Al 原子向真空层扩展了  $4.6\%$ . Yalisove 和 Graham<sup>[23]</sup> 用中能离子散射实验 (MEIS) 也得到了相同的结果. 因此, 本文的计算结果在一定的程度上反映了 NiTi (110) 表面情况.

表 5 NiTi (110) 表面结构优化结果

		$Z_0/\text{\AA}$	$Z/\text{\AA}$	$\delta_i/\%$	$\gamma_i/\%$
第一层	Ni	8.324	8.126	-7.35	15.38
	Ti	8.324	8.446		
第二层	Ni	6.243	6.504	5.5	-13.98
	Ti	6.243	6.213		



### 3.5. 表面电子结构

#### 3.5.1. (100) 表面电子结构

图 4 给出了分别以 Ti 和 Ni 为终结的 NiTi (100) 表面的局域态密度, 对比两个图可以看出, 以 Ti 为终结的表面 S 层的态密度主要分布在相对的高能区, 而在 Ni 终结的表面态密度主要分布在低能区, 预示着轨道杂化和共价键存在于两个表面. 通常费米能级的值对结构的稳定、化学反应有重要的影响. 因此, 计算的结果反映了 Ti/NiTi 表面比 Ni/NiTi 表面有更高活性, 解释了在实际当中 Ti/NiTi 表面易发生吸附氧, 产生氧化钛的现象.

由于表面 S 层与 S-2, S-1 与中心层有相同原子, 对比各自表面 S, S-1 层同各自的 S-2, 中心层可以发现, DOS 都有一定的改变. 相对于 S-1 与中心层的电子结构变化, S 与 S-2 层的电子结构变化更加明显. 反映了表面和体相电子结构的变化. 表面的电子结构变化与表面附近的电荷重新分布以及表面形状的变化有关, 表面电荷的减少是由于最近邻的原子少了, 在体相中有 8 个, 在表面只有 4 个近邻原子.

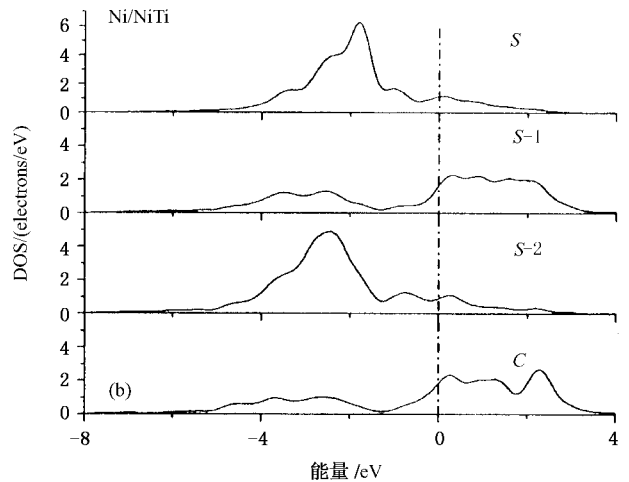


图 4 NiTi (001) 表面局域态密度图 (a) Ti/NiTi 表面 (b) Ni/NiTi 表面

#### 3.5.2. (110) 表面电子结构

由于 NiTi (110) 表面和体相有相同的电子结构, 对于 (110) 表面的经过弛豫的表面层 S 和体相有明显区别. 因为 (110) 表面是 bcc 格子的密排表面, 最近邻的配位数是 6, 具有较高的原子密度, 大的层间空间允许快速的电荷密度从表面次层向体相收敛. 表面层电子减少主要在于 s, p 电子, 注意到表面的

DOS 和中心层的有显著变化, Ti 和 Ni 的 d 带变窄, 并且相互靠近, 这是表面原子的低配位数和合金成分轨道部分的非杂化的结果. 从表面的各层 DOS 图中看出, 都具有与体相类似的赝能隙 (pseudogap). 因为 (110) 表面层包含不同的原子, 层中的原子间距相对较小, 键减少和体相相比并不明显. 比较 S 层和中心层的 DOS 费米能级, 可以看出表面的  $N(E_F)$  比

中心层的  $N(E_F)$  有明显的降低, 对于过渡族金属, 费米能级和近邻的态密度对化学行为有重要影响, 因此通过计算的 DOS 看出, NiTi(110) 表面和典型的 3d 过渡族金属的(110)表面一样是不活跃的。

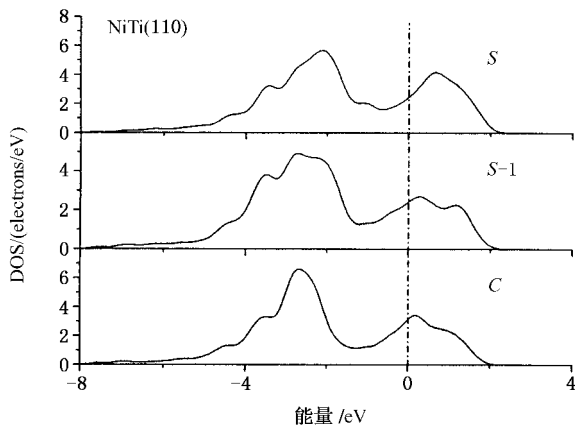


图 5 NiTi(110)表面态密度图

## 4. 结 论

通过对 NiTi 合金 B2 相基本性质的计算, 得到其晶格常数、形成能和结合能, 与实验符合得很好。对 NiTi(100)(110)表面的理论计算表明(100)平面产生了表面振荡现象。Ni, Ti 表面第一二层间分别下沉  $\delta_{12} = -12.76\%$ ,  $\delta_{12} = -10.31\%$ , Ti 表面在向真空层扩散更突出。第二三层间上浮, 上浮的距离差别不大。(110)表面产生了表面波纹现象, 分别为一二层  $\gamma_1 = 15.38\%$ , 二三层  $\gamma_2 = -13.98\%$ 。NiTi 表面 DOS 计算结果表明(100)表面相对与体相相比更具有活性, Ti/B2NiTi 表面比 Ni/B2NiTi 表面更容易发生反应; 而(110)表面与多数的过渡族金属(110)表面相似, 与体相相比更稳定。

- [ 1 ] Gao W, Zhu J Q, Niu L, Han J C, Dai B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 398 (in Chinese) [ 高 巍、朱嘉琦、牛 丽、韩杰才、代宝昌 2008 物理学报 **57** 398 ]
- [ 2 ] Zhang Y F, Ding K N, Lin W, Li J Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1352 (in Chinese) [ 章永凡、丁开宁、林 伟、李俊 2005 物理学报 **54** 1352 ]
- [ 3 ] Tang J L, Zhu J, Qin W F, Xiong J, Li Y R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 655
- [ 4 ] W S Y, Wang J G, Ma L 2004 *Chin. Phys.* **13** 85
- [ 5 ] Wei S Y, Wang J G, Ma L, Xia C X, Yan Y L 2004 *Chin. Phys.* **13** 932
- [ 6 ] Sanati M, Albers R C, Pinski F J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13590
- [ 7 ] Bihlmayer G, Eibler R, Neckel A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13113
- [ 8 ] Pasturel A, Colinet C, Manh D N, Paxton A T 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15176
- [ 9 ] Parlinski K, Parlinska-Wojtan M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064307
- [ 10 ] Huang X, Bungaro C, Godlevsky V, Karin M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014108
- [ 11 ] Rhee J Y, Harmon B N, Lynch D W 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1878
- [ 12 ] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Cond. Matt.* **14** 2717
- [ 13 ] Hultgren R 1973 *American Society for Metals*, Metals Park p12
- [ 14 ] Ye Y Y, Chan C T, Ho K M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3678
- [ 15 ] Jia D 1988 *Chinese Journal of Rare Metals* **22** 104 (in Chinese) [ 贾 堤 1988 稀有金属 **22** 104 ]
- [ 16 ] Lai W S, Liu B X 2000 *Journal of Physics, Condensed Matter* **12** L53
- [ 17 ] Mercier O, Melton K N 1980 *J. Appl. Ps.* **51** 3
- [ 18 ] Tan C, Ca W, Zhu J 2006 *Physica status solidi.* **B 4** 53
- [ 19 ] Ren X, Miura N, Zhang J, Otsuka K, Tanaka K, Koiwa M, Suzuki T, Chumlyakov Y I, Asai M 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **312** 196
- [ 20 ] Liu X, Meng C G, Liu C H 2006 *Acta Metallurgica Sinica* **42** 421 (in Chinese) [ 刘 新、孟长功、刘长厚 2006 金属学报 **42** 421 ]
- [ 21 ] Kulkova S E, Valujsky D V 2001 *Phys. Rev. B* **65** 085410
- [ 22 ] Davis H L, Noonan J R 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 566
- [ 23 ] Yalisove S M, Graham W R 1987 *Surf. Sci.* **183** 556

# A first principles investigation on NiTi alloy<sup>\*</sup>

Zhu Jian-Xin<sup>1)</sup> Li Yong-Hua<sup>2)‡</sup> Meng Fan-Ling<sup>1)†</sup> Liu Chang-Sheng<sup>3)</sup> Zheng Wei-Tao<sup>1)</sup> Wang Yu-Ming<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

<sup>2)</sup> School of Sciences, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

<sup>3)</sup> School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 6 November 2007; revised manuscript received 23 February 2008)

## Abstract

A first principles plane-wave method is utilized to investigate the bulk properties of the NiTi alloy, such as the lattice parameters, formation energy and cohesive energy and the elastic constant. The results are in good agreement with experimental and other theoretical results. Furthermore, we have studied the geometric and electronic structures of NiTi (100) and (110) surfaces. As to the surface geometry, there are different relaxations in the surface layers. As for the cleaned NiTi (110) surface, outermost surface layer shows a large rippled relaxation in which Ni atoms contract into the bulk by 0.198 Å and Ti atoms expand to the vacuum by 0.122 Å. The calculation of the surface electronic structure shows that Ti-terminated surface is more reactive than Ni-terminated surface on (100) surface and the NiTi (110) surface is inert.

**Keywords:** NiTi, first principles calculation, electronic structures, surface

**PACC:** 7320A, 7120H, 7155D, 7125

<sup>\*</sup> Project supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (Grant Nos. 20060390432 and 20060390969).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: flmeng2001@yahoo.com.cn

<sup>‡</sup> E-mail: yonghuali@hrbeu.edu.cn