

**B2-和B19'-NiTi表面原子弛豫、表面能、电子结构及性能的理论研究**

陈璐 李焯飞 郑巧玲 刘庆坤 高义民 李博 周长猛

**Theoretical study of atomic relaxation, surface energy, electronic structure and properties of B2- and B19'-NiTi surfaces**

Chen Lu Li Ye-Fei Zheng Qiao-Ling Liu Qing-Kun Gao Yi-Min Li Bo Zhou Chang-Meng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 053101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181944

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181944>

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

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

N2H4在NiFe(111)合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principles study of stability and electronic structure of N2H4 adsorption on NiFe(111) alloy surface

物理学报. 2015, 64(20): 203101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.203101>

NiTi(110)表面氧原子吸附的第一性原理研究

First-principles study on the adsorption of oxygen at NiTi (110) surface

物理学报. 2017, 66(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216801>

Heusler合金Co2MnAl(100)表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy Co2MnAl(100) surface

物理学报. 2015, 64(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147301>

石墨炔衍生物结构稳定性和电子结构的第一性原理研究

First-principle study of structure stability and electronic structures of graphyne derivatives

物理学报. 2017, 66(10): 107102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.107102>

BiTiO3电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO3

物理学报. 2015, 64(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147102>

双层h-BN/Graphene结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报. 2016, 65(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.136101>

# B2-和 B19'-NiTi 表面原子弛豫、表面能、 电子结构及性能的理论研究\*

陈璐<sup>1)</sup> 李烨飞<sup>1)†</sup> 郑巧玲<sup>1)</sup> 刘庆坤<sup>2)</sup> 高义民<sup>1)</sup> 李博<sup>1)</sup> 周长猛<sup>2)</sup>

1) (西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

2) (山东汇丰铸造科技股份有限公司, 济南 250000)

(2018 年 11 月 1 日收到; 2018 年 12 月 25 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理系统研究了 B2-和 B19'-NiTi 合金所有低指数表面的表面能、表面结构稳定性、表面电子结构等性质. 计算结果表明两种 NiTi 合金所有低指数表面的原子弛豫主要集中在表面 2—3 个原子层, 且以 Ti 原子为终止原子表面构型的原子振荡最为剧烈, Ni 和 Ti 原子共同终止表面构型的原子振荡最小; 价电荷密度沿着表面构型向真空层方向快速衰减; 表面能计算结果显示其与配位数成反相关. B2-和 B19'-NiTi 合金的非密排且非化学计量比表面的表面能取决于 Ti 的化学势, 表面能数值较高; 而密排面的表面构型符合化学计量比, 其表面能较低, 表现出卓越的化学稳定性; 其中以 B2-NiTi(101) 密排面的表面稳定性最优.

**关键词:** 第一性原理, 稳定性, 表面能, 电子性质

**PACS:** 31.15.A-, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181944

## 1 引言

NiTi 合金具有优异的形状记忆效应、超弹性和耐腐蚀性等, 被广泛应用于航天、航空、电子和信息等领域<sup>[1,2]</sup>. 研究表明, NiTi 合金的形状记忆效应归因于高对称相 (B2 相) 和非对称相 (B19'相) 在温度为 333 K 时发生的无扩散型相变<sup>[3,4]</sup>, 其中 B2-NiTi 属于立方晶系 (空间群  $pm\bar{3}m$ ), B19'-NiTi 属于单斜晶系 (空间群  $P21/m$ ). 近年来, 国内外学者广泛研究了 NiTi 体相性质, Fukuda 等<sup>[5]</sup> 研究了 NiTi 合金的电子性质, 发现随着 B2 结构向 B19' 结构转变时, 费米面处的态密度 (DOS) 值逐渐降低, 使得其相应的金属性有所减弱; 贾堤等<sup>[6]</sup> 研究

了 NiTi 合金的力学性质, 发现其弹性常数和弹性模量与微观构型密切相关, 其中 B2-NiTi 的弹性模量 (75 GPa) 高于 B19'-NiTi 的相应值 (45 GPa), 可见随着立方相向单斜相相变, 将同时伴随着弹性模量的降低; 姜振益和李盛涛<sup>[7]</sup> 计算了 B2-和 B19'-NiTi 合金的超晶胞热力学性能, 指出 NiTi 合金的马氏体相变主要由 Ni 和 Ti 原子位于势能面非平衡位置所致.

与此同时, NiTi 合金还具有良好的生物相容性. 在 NiTi 合金表面与生物基体相接触的过程中, 应避免合金中有毒的 Ni 离子溶入体液. 换言之, NiTi 合金表面原子结构、表面稳定性对其在生物医用领域具有重要意义. 因此, 现阶段关于 NiTi 合金表面的研究越来越多. Hua 等<sup>[8]</sup> 研究了 O<sub>2</sub> 在 B2-NiTi

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51501139)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2018JM5002)、广西创新驱动发展专项 (批准号: 桂科 AA18242001)、广东省科技计划 (批准号: 2015B010122003)、广州市科技计划 (批准号: 201604046009) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2018M631152, 2018T111051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyefei@xjtu.edu.cn

(110) 和 (100) 表面的吸附特性, 发现  $O_2$  仅与距离最近的 Ti 原子发生作用, 且利于在 (100) 面上吸附. 朱建新等<sup>[9]</sup> 计算了 B2-NiTi (110) 和 (100) 表面的原子结构和电子结构, 发现 (100) 表面化学活性较高, 而 (110) 表面稳定性更优. 此外, 研究人员还大量研究了 NiTi 合金的表面改性技术: 表面涂覆<sup>[10,11]</sup>、阳极氧化<sup>[12,13]</sup> 和表面化学沉积<sup>[14,15]</sup> 等, 提高了合金表面的抗腐蚀性能.

此外, NiTi 合金可以作为陶瓷增强金属基复合材料的界面过渡物相, 以形成柔性界面, 提高界面结合强度. 2017 年, Li 等<sup>[16]</sup> 研究了氧化锆增韧氧化铝 (ZTA) 陶瓷增强铁基复合材料, 发现在复合材料界面处添加 NiTi 合金可以显著提高陶瓷颗粒与铁基材料之间的润湿性, 提高界面的结合强度. 该界面性质的改善与 NiTi 合金表面的原子结构、电子结构以及化学性质密切相关.

Nigussa 和 Støvneng<sup>[17]</sup> 研究了 B2-NiTi (111), (110), (001) 表面与  $O_2$  结合特性, 发现相比于 (110) 和 (001) 表面, (111) 表面最难与  $O_2$  发生相互作用; Vishnu 和 Strachan<sup>[18]</sup> 研究了 B2-, B19-, B19' 和 BCO-NiTi (110) 表面的原子结构和表面能, 发现 B2-NiTi (110) 的表面能最低; Sandoval 和 Haskins<sup>[19]</sup> 研究了 B19'-NiTi (100) 和 (001) 表面结构和稳定性, 发现 (001) 表面在有限温度下的稳定性相较于 0 K 时较高. 以上文献均对 B2-和 B19'-NiTi 合金的部分低指数表面稳定性、 $O_2$  吸附特性等进行了深入研究. 然而, 综合 B2-和 B19'-NiTi 合金的所有低指数表面, 进行更全面、系统的稳定性评价、电子结构表征和原子弛豫分析等却未见报道. 因此, 本文采用第一性原理计算方法, 系统地研究了 B2-和 B19'-NiTi 所有低指数表面, 尤其是密排面的原子结构、电子结构、表面能及表面稳定性等.

## 2 计算方法与模型

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CASTEP 软件包进行第一性原理计算. 电子交换关联能采用了广义梯度近似 (PBE-GGA)<sup>[20]</sup>; 通过超软赝势 (USPP) 描述价电子与离子实的相互作用; 平面波截止能量取 400 eV, 并确保体系总能量计算精度达到  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom; 原子 Ni 和 Ti 的核外电子采用 Ni  $3d^8 4s^2$ , Ti  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ . 在对晶胞总能量进行收敛性测试的基础上, 布里渊区

采用 B2-NiTi  $[8 \times 8 \times 8]$ , B19'-NiTi  $[5 \times 6 \times 9]$  的  $K$  点网络进行划分. 采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon) 方法对晶胞的晶格常数和晶胞内各原子位置弛豫优化<sup>[21]</sup>. 表面计算时, 布里渊区采用  $[6 \times 6 \times 1]$  的  $K$  点网络进行划分, 其他计算参数设置与体相计算相同. 表面计算构型为中心对称模型, 两端各设置  $10 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) 的真空层. 在表面构型弛豫优化过程中, 对所有原子均进行自由弛豫以考察构型中各层原子的表面效应.

本文在构建 NiTi 合金表面原子构型过程中, 考虑到 B2 和 B19' 晶格对称性的原因, 共构建出表面构型有:

1) B2-NiTi 的 (100) = (010) = (001), (101) = (110) = (011), (111) 表面, 同时考虑到表面原子终止类型不同, (100) 和 (111) 表面原子层既可以由 Ni 终止, 也可以由 Ti 终止, 而 (101) 密排面表面原子层则由 Ni 和 Ti 共同终止, 分别标注为 “\_Ni” “\_Ti” 和 “\_NiTi”, 由此共构建出 5 种不同的 B2-NiTi 表面构型, 图 1(a)—(c) 分别给出了密排面 (101), (100) 和 (111) 以 Ni 原子终止的表面构型.

2) B19'-NiTi 的 (100), (010), (001), (101), (110), (011) 和 (111) 表面, 其中 (100), (001), (101), (110) 和 (111) 五种低指数表面既可以由 Ni 终止, 也可以由 Ti 终止, 而 (010) 密排面和 (011) 面则由 Ni 和 Ti 共同终止, 共得到 12 种不同的 B19'-NiTi 表面构型, 图 1(d)—(f) 分别给出了密排面 (010), (001) 和 (110) 以 Ni 原子终止的表面构型.

表面模型的厚度通过对表面层数测试基础上获得: 首先, 通过几何优化列出优化后各层原子的相对位移 (弛豫) 量; 然后, 得到每个低指数表面构型中间层原子相对位移可忽略 ( $\Delta_{ij} < 3\%$ ,  $\Delta_{ij}$  表示表面构型原子层间距以体相间距为基准的变化率) 时所对应的整体表面层数; 最后, 再进行表面能、表面稳定性的探讨. 因为晶胞中含有 Ni 原子, 所以本文所有计算任务均考虑自旋极化 (spin-polarized).

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 NiTi 合金体相特性

表 1 为本文计算所得晶格常数 ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ )、

体模量 ( $B$ ) 和剪切模量 ( $G$ ), 与其他参考文献值<sup>[3,21–28]</sup> 对比, 误差在 2% 以内, 证实了本文计算的可靠性.  $\Delta_f H$  为 NiTi 体相生成焓, 表示 Ni 和 Ti 稳定单质形成 NiTi 合金的难易程度,  $\Delta_f H$  为负值且值越小, 则合金的热力学稳定性越高. 如表 1 所示, B2-和 B19'-NiTi 合金的生成焓都小于 0, 并且 B2 结构的生成焓比 B19' 结构小, 表明 B2-NiTi 突出的热力学稳定性. 图 2 为 NiTi 合金的 DOS 曲线, 虚线为费米面位置. 由图可知, B2-NiTi 和 B19'-NiTi 合金的 DOS 曲线存下以下几点共性. 第一, 费米面附近的 DOS 曲线存在三个明显主峰, 分别为 A, B, C 峰. B2-NiTi 相对于 B19'-NiTi, 费米面更加接近于 B 峰. 第二, 费米面以下的 A 峰为成键态, 主要由 Ni-3d 轨道占据; 费米面以上的 B, C 峰为反键态, 主要由 Ti-3d 轨道占据; 两种 NiTi 合金费米面处 DOS 值都大于 0, 说明 NiTi 合金具

有良好的金属性.

### 3.2 NiTi 合金的低指数表面

#### 3.2.1 表面结构弛豫

本文研究的表面构型在结构弛豫过程中并未发现表面结构坍塌、重构等物理现象. 为了进一步考察以上 B2-和 B19'-NiTi 共 17 种表面原子构型在弛豫过程中原子位移情况, 本文以  $\Delta_{ij}$  加以衡量, 以 B2-NiTi 密排面 (101) 和非密排面 (100) 的表面构型为例,  $\Delta_{ij}$  的计算结果如表 2 所列.

由表 2 可知, 原子位移变化率主要集中在表面的 3 个原子层内, 第 1, 2 原子层的原子弛豫最为剧烈, 并且最外层和次外层间的原子振荡以 Ti 终止表面最为显著, Ni 终止表面次之, Ni 和 Ti 共同终止的 (101) 密排面的原子振荡最小. 当 B2-

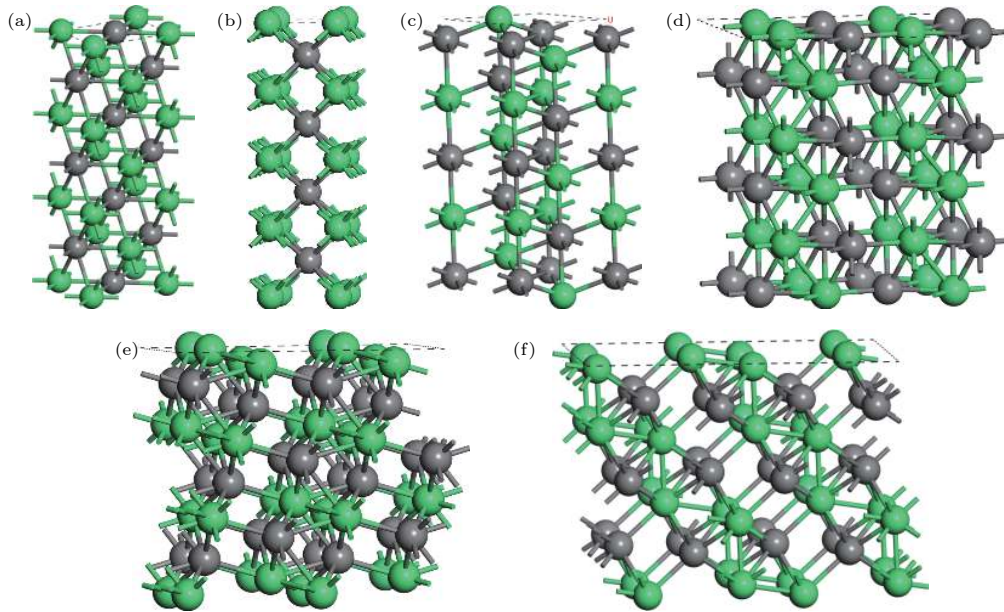


图 1 NiTi 合金的低指数表面原子构型 (a) B2-NiTi(101)\_NiTi; (b) B2-NiTi(100)\_Ni; (c) B2-NiTi(111)\_Ni; (d) B19'-NiTi(010)\_NiTi; (e) B19'-NiTi(001)\_Ni; (f) B19'-NiTi(110)\_Ni; 绿色球和黑色球分别代表 Ni, Ti 原子

Fig. 1. Atomic low-index surface configurations of NiTi alloy: (a) B2-NiTi(101)\_NiTi; (b) B2-NiTi(100)\_Ni; (c) B2-NiTi(111)\_Ni; (d) B19'-NiTi(010)\_NiTi; (e) B19'-NiTi(001)\_Ni; (f) B19'-NiTi(110)\_Ni.

表 1 NiTi 合金的晶格常数、密度、剪切模量、体模量及生成焓

Table 1. Calculated cell parameters, density, shear modulus, bulk modulus and formation enthalpy.

Compounds	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$G/\text{MPa}$	$B/\text{MPa}$	$\Delta_f H/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
B2-NiTi	3.015 (3.033 <sup>a</sup> , 3.016 <sup>b</sup> , 3.01 <sup>c</sup> )	—	—	27.402 (27.901 <sup>a</sup> , 27.434 <sup>b</sup> , 27.27 <sup>c</sup> )	69.0 (73 <sup>d</sup> )	155.5 (142.3 <sup>a</sup> , 150.0 <sup>b</sup> , 142 <sup>c</sup> )	-0.374 (-0.35 <sup>f</sup> )
B19'-NiTi	4.646 (4.685 <sup>e</sup> , 4.813 <sup>h</sup> , 4.631 <sup>i</sup> )	4.108 (4.035 <sup>e</sup> , 4.121 <sup>h</sup> , 4.10 <sup>i</sup> )	2.898 (2.941 <sup>e</sup> , 3.007 <sup>h</sup> , 2.885 <sup>i</sup> )	55.705 (55.080 <sup>e</sup> , 58.610 <sup>h</sup> , 54.84 <sup>i</sup> )	26.2 (23 <sup>j</sup> )	148.9 (147 <sup>k</sup> , 158 <sup>l</sup> )	-0.328

注: a, b, d, g, h, j, k 为理论参考值, Ref.[21–22,23,3,26,27–28]; c, 实验参考值, Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) #105413; e, 实验参考值Ref.[24]; f, 实验参考值, Ref.[25]; i, 实验参考值, ICSD #240195.

NiTi 合金表面层数大于 7 时,  $\Delta_{12}$  和  $\Delta_{23}$  开始收敛, 而内部原子层的原子位移极小 ( $< 2.5\%$ ), 说明在保证 7 层以上切片厚度的基础上, 内部原子层开始显示出类体相的特征, 而表面效应则主要局限于表面 3 个原子层内. 其他类型的 B2-NiTi 表面构型也表现出相似特征, 因此, 本文 B2-NiTi 的表面选用了 7 层原子层切片. 此外, 由于 B19'-NiTi 的晶体结构复杂, 本文按照中心对称的原则选取适当的表面构型原子层数, 且经过严格的计算优化并保障高精度的原则下选取的表面层切片厚度在 12—18 层之间.

### 3.2.2 表面稳定性

表面能描述了将体相材料建成表面构型所需的能量, 可用来衡量表面构型的稳定性, 表面能越小, 表面越稳定. 对于密排面和其他符合化学计量比表面构型的表面能按照 (1) 式计算:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A}, \quad (1)$$

式中  $E_{\text{slab}}$  为充分弛豫后表面结构总能量;  $E_{\text{bulk}}$  为体相 NiTi 的总能量;  $A$  为表面积;  $n$  为表面构型中符合化学计量比的化学式的倍数. 为了避免由体相总能量计算误差导致的表面能线性增加或减小, 本

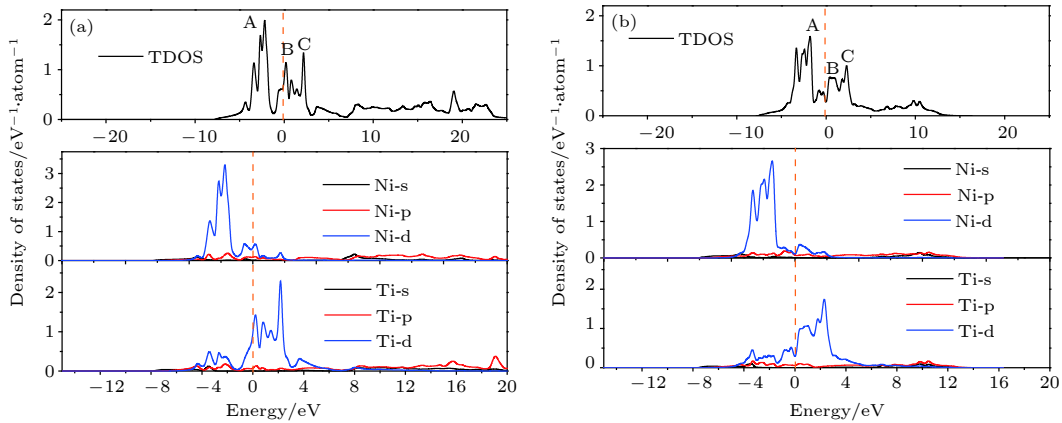


图 2 NiTi 合金的 DOS 曲线 (a)B2-NiTi; (b)B19'-NiTi

Fig. 2. DOS curves for NiTi alloys: (a) B2-NiTi; (b) B19'-NiTi.

表 2 B2-NiTi 表面原子层位移相对体相间距的变化率随切片厚度的变化 (%)

Table 2. Relaxations of B2-NiTi surfaces with different terminations and slab thickness given in terms of the change of interlayer spacing in percent of the bulk spacing (%).

Surface	Termination	Interlayer	Slab thickness				
			3	5	7	9	11
(101)	Ni, Ti	$\Delta_{12}$	-9.67	-10.42	-9.99	-9.88	-9.91
		$\Delta_{23}$		-0.19	1.18	1.99	1.78
		$\Delta_{34}$			-0.83	-0.65	-0.47
		$\Delta_{45}$				0.43	1.15
		$\Delta_{56}$					0.57
(100)	Ni	$\Delta_{12}$	-1.77	-8.13	-8.89	-8.78	-8.93
		$\Delta_{23}$		3.85	3.48	2.79	2.76
		$\Delta_{34}$			-0.72	-0.41	0.17
		$\Delta_{45}$				1.11	-0.37
		$\Delta_{56}$					2.18
(100)	Ti	$\Delta_{12}$	-2.24	-21.68	-17.08	-15.16	-16.68
		$\Delta_{23}$		15.42	12.14	7.11	10.78
		$\Delta_{34}$			0.01	4.03	2.82
		$\Delta_{45}$				-5.72	-1.93
		$\Delta_{56}$					1.53

文参考 Fiorentini 和 Methfessel 的方法<sup>[29]</sup>, 通过拟合  $E_{\text{slab}}$  随  $n$  的变化曲线, 以曲线的斜率来表征  $E_{\text{bulk}}$  以达到收敛的效果.

而非化学计量比表面的表面能按照 (2) 式计算:

$$\sigma = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}} - N_{\text{Ni}}\mu_{\text{NiTi}}(\text{bulk}) + (N_{\text{Ni}} - N_{\text{Ti}})\mu_{\text{Ti}}], \quad (2)$$

式中  $\mu_{\text{NiTi}}(\text{bulk})$  为 NiTi 合金体相的能量<sup>[30]</sup>;  $N_{\text{Ni}}$  和  $N_{\text{Ti}}$  分别为超胞中对应 Ni 和 Ti 原子的数目;  $\mu_{\text{Ti}}$  为 Ti 的化学势, 因为各表面体系的化学势必须小于体相的化学势以保证体相的稳定性, 所以 Ti 化学势在本文中的范围为  $\Delta H_{\text{NiTi}} \leq \mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{Ti}}(\text{bulk}) \leq 0$ ,  $\mu_{\text{Ti}}(\text{bulk})$  为 Ti 单质的总能量. 由此可知, 非化学计量比表面的表面能是 Ti 化学势的函数.

本文首先研究了表面原子层厚度对表面能的影响. 图 3 为富 Ti 条件下 B2-和 B19'-NiTi 合金密排面及其他非密排面的表面能随表面构型原子层数的变化曲线. 由图可知, 当 B2-NiTi 合金的密排面原子层厚度大于 7 层时, 表面能开始迅速收敛. 因此为了获得合理的热力学能量数据, 本文 B2-NiTi 的表面构型需选用 7 层及以上原子切片, 这与前述表面构型的原子层结构驰豫结果推论一致.

针对 B19'-NiTi 表面, 以富 Ti 侧 B19'-NiTi (001) 表面构型为例, 在保证构型中心对称的基础上, 分别研究了 10, 14, 18, 22 和 26 层表面原子层厚度时的表面能. 由图 3 可见, 当原子层数在 12 层以上时, 表面能均得到了完美的收敛. 本文 B19'-NiTi (001) 表面构型即选用了 14 层的表面原子层厚度.

在进一步确定表面构型原子层厚度的基础上, 本文首先根据 (1) 式计算得到 B2-NiTi (101) 密排面的表面能为  $1.81 \text{ J/m}^2$ , B19'-NiTi (010) 密排面的表面能为  $1.93 \text{ J/m}^2$ , 计算结果与文献<sup>[18]</sup> 计算所得 B2-NiTi(101) 表面能  $1.62 \text{ J/m}^2$  相差较小, 并且 B2-NiTi 密排面的表面能低于 B19'-NiTi 密排面. 这与两种异构体的电子密度分布密切相关. 图 4 为 B2-和 B19'-NiTi 合金密排面的电荷密度分布. 图中任何区域的电子密度均大于 0, 离域性的价电子云证明了 NiTi 合金的金属性特征. NiTi 合金中化学键主要表征为 Ni—Ti—Ni—Ti 链式金属键, 这些链式金属键弥散分布于自由电子气中, 结合图 2 所示的 DOS 曲线可知 NiTi 化合物体系金属性主要归因于 Ni 和 Ti 原子 d 轨道的贡献. B2-NiTi 密排面上的电荷密度分布相对于 B19'-NiTi 密排面更均匀, 同时测得 B2-NiTi (101) 表面 Ni 和

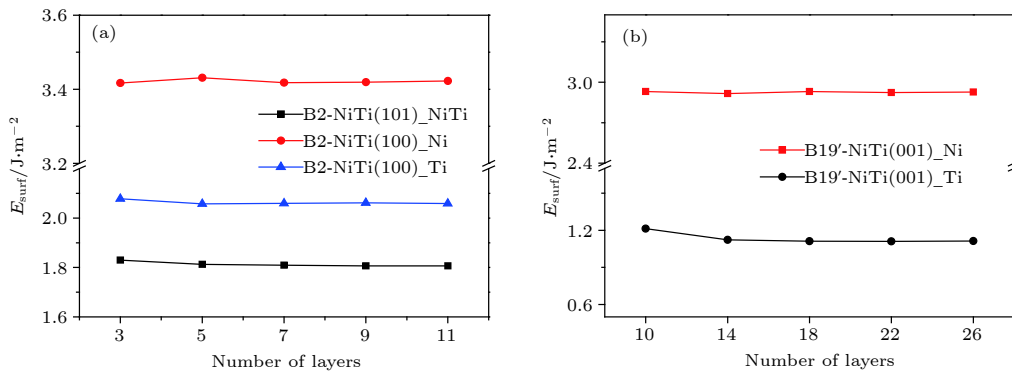


图 3 富 Ti 条件下表面能随表面构型原子层数目变化曲线 (a) B2-NiTi; (b) B19'-NiTi

Fig. 3. Under the condition of Ti-rich, the surface energy varies with the number of atomic layers of the surface configuration: (a) B2-NiTi; (b) B19'-NiTi.

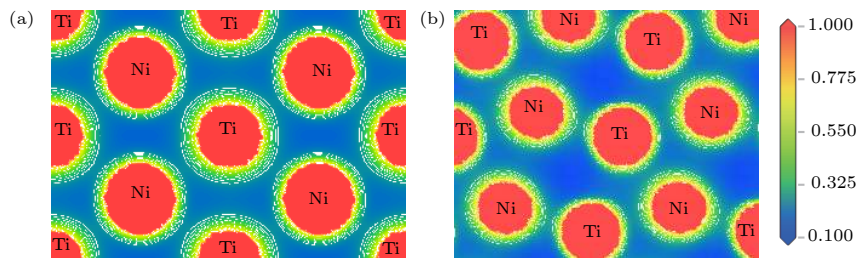


图 4 B2-NiTi 和 B19'-NiTi 体相密排面的电荷密度分布 (a) B2-NiTi (101); (b) B19'-NiTi (010)

Fig. 4. Charge density distribution of dense plane of bulk B2-NiTi and B19'-NiTi: (a) B2-NiTi (101); (b) B19'-NiTi (010).

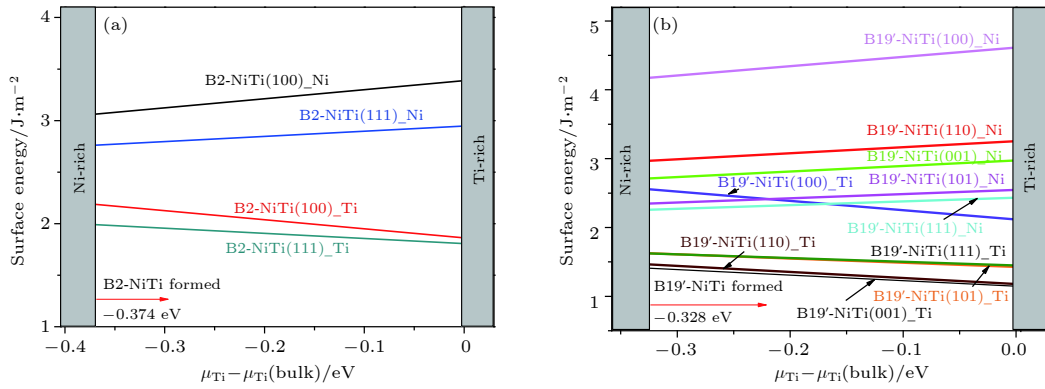


图 5 非化学计量比表面的表面能随 Ti 化学势的变化 (a) B2-NiTi; (b) B19'-NiTi

Fig. 5. Surface energies of non-stoichiometric surface versus Ti chemical potentials: (a) B2-NiTi; (b) B19'-NiTi.

Ti 原子平均间距为 2.632 Å，而 B19'-NiTi (010) 表面原子平均间距为 2.662 Å。可见 B2-NiTi (101) 表面较小的原子间距为 Ni 和 Ti 原子间的金属键结合强度提升提供了良好环境，这种较均匀分布的高结合强度 Ni—Ti 键会提高 (101) 密排面的稳定性。

非化学计量比表面的表面能计算结果如图 5 所示。对于 B2-NiTi 而言，其密排面的表面能显著低于其他各低指数表面的表面能，显示出较高的稳定性。B19'-NiTi 非化学计量比表面的表面能曲线见图 5(b)，可知在大部分 Ti 的化学势范围内，B19'-NiTi (001)\_Ti 的表面能最低，其表面稳定性最高，而 (100)\_Ni 的表面能最高，稳定性最差。在大部分 Ti 化学势范围内，(010) 密排面的表面能低于其余各表面的表面能。并且从图 5 可以看出，所有非化学计量比表面的表面能与 Ti 化学势密切相关。随着 Ti 化学势改变，非化学计量比表面的稳定性会发生轻微变化。因此非化学计量比表面的稳定性取决于 Ti 的化学势，在实验过程中可通过改变 Ti 的性质来控制这类表面的稳定性。

以 B2-NiTi (100), (111) 表面和 B19'-NiTi (110), (001) 表面为例，考察其表面能与表面原子结构的关系，发现无论 Ni 或者 Ti 终止，B2 (100) 面的表面能均大于 (111) 面；B19' (110) 面的表面能大于 (001) 面。对于 B2-NiTi 合金，比较图 1(b) 和 (c)，其 (100) 面上第一层 Ni 原子成键为双重键 (two-fold bonding)；而 (111) 面上 Ni 原子成键为四重键，(111) 表面原子的配位数高。因此，表面稳定性通常与构型表层原子配位数有关。配位数越高，表面原子密度越高，原子之间的结合强度越强，表面的稳定性提高。密排面的原子配位数最大，且在大

多数 Ti 化学势范围内，密排面的稳定性也最高。这进一步说明了表面能与表面原子的配位数有关，表面稳定性随着配位数的增加而提升<sup>[31]</sup>，密排面的稳定性较高。

### 3.2.3 表面电子性质

#### 1) (100), (010), (001) 表面

以 B2-NiTi (100)\_Ni 和 B19'-NiTi (010)\_NiTi 表面为例，体相总 DOS 和表面层投影 DOS 曲线如图 6(a) 和图 6(b) 所示。从图中可以看出，费米面处的 DOS 值存在较大差异。对于 B2(100)\_Ni 表面，第 1, 3, 5 层由 Ni 原子构成，第 2, 4 层由 Ti 原子构成，但第 1 层 Ni 原子的 DOS 和第 5 层 Ni 原子的 DOS 曲线显示出较大差异，这是因为第 5 层 Ni 原子的性质已经接近于体相 NiTi 的性质，而第 1 层 Ni 原子仅形成了表面态。并且对于 B2-NiTi 表面，第 3 层 Ni 原子的 DOS 分布曲线已经近似于体相总 DOS 曲线，这也为上文中表面层数的选择提供了依据。对于 B19'-NiTi (010)\_NiTi 密排面，层投影 DOS 曲线与体相 DOS 曲线相似，这是因为由 Ni 和 Ti 原子共同终止的密排面上，原子密度和配位数较高，表面上 Ni 和 Ti 原子之间的相互作用可补偿表面悬键的存在，因此，密排表面稳定性较高，表面性质更接近于体相。相反，非密排面上配位数低，存在相对较多的悬键，表面稳定性变差。

#### 2) (101), (110), (011) 表面

图 6(c) 和图 6(d) 为 B2-NiTi (101)\_NiTi 和 B19'-NiTi (101)\_Ni 表面层投影 DOS 和体相总 DOS 分布。如图所示，相比于 B2-NiTi (101) 密排面，B19'-NiTi (101) 非密排面的最外层附近 Ni 原

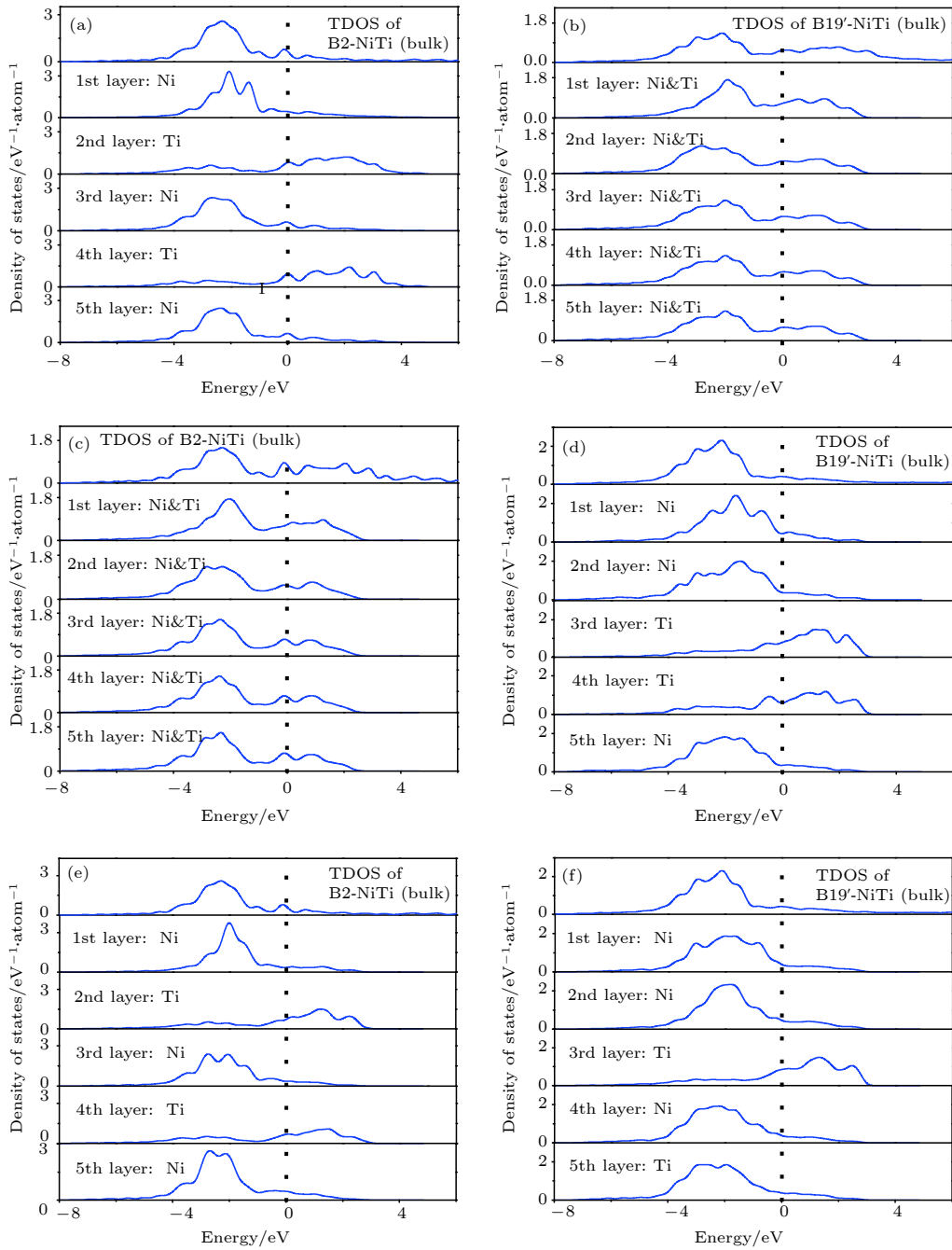


图 6 B2-和 B19'-NiTi 体相总 DOS 和表面构型层投影 DOS 曲线 (a) B2-NiTi (100)<sub>Ni</sub>; (b) B19'-NiTi (010)<sub>NiTi</sub>; (c) B2-NiTi (101)<sub>NiTi</sub>; (d) B19'-NiTi (101)<sub>Ni</sub>; (e) B2-NiTi (111)<sub>Ni</sub>; (f) B19'-NiTi (111)<sub>Ni</sub>

Fig. 6. Total DOS of B2 and B19'-NiTi body phase and surface configurations layer projected DOS curves: (a) B2-NiTi (100)<sub>Ni</sub>; (b) B19'-NiTi (010)<sub>NiTi</sub>; (c) B2-NiTi (101)<sub>NiTi</sub>; (d) B19'-NiTi (101)<sub>Ni</sub>; (e) B2-NiTi (111)<sub>Ni</sub>; (f) B19'-NiTi (111)<sub>Ni</sub>.

子的分 DOS 逐渐向高能区转移, 这可能是因为 Ni 原子周围配位数的减少导致表面存在高能化倾向, 进而表面稳定性降低.

为了深入分析表面电子结构, 本文绘制了 B2-和 B19'-NiTi 部分低指数晶面弛豫后的总电子密度分布. 如图 7 所示, 表面弛豫仅发生在表面 3 个原子层, 且电荷密度沿真空层方向快速递减. 对于

图 7(a) 和 (d) 所示的 B2-NiTi (101)<sub>NiTi</sub> 和 B19'-NiTi (101)<sub>Ni</sub> 而言, 可以看出强 Ni-Ti 金属键存在于 B2-NiTi (101)<sub>NiTi</sub> 密排面的相邻原子层, B19'-NiTi (101)<sub>Ni</sub> 非密排面相邻原子层仅存在较弱的 Ni-Ti 金属键, 表面与亚表面层间电子密度值较低. 另外, B2-NiTi (101)<sub>NiTi</sub> 密排面的第 1 和第 2 层原子之间存在 Ni-Ti-Ni 链式金属键,



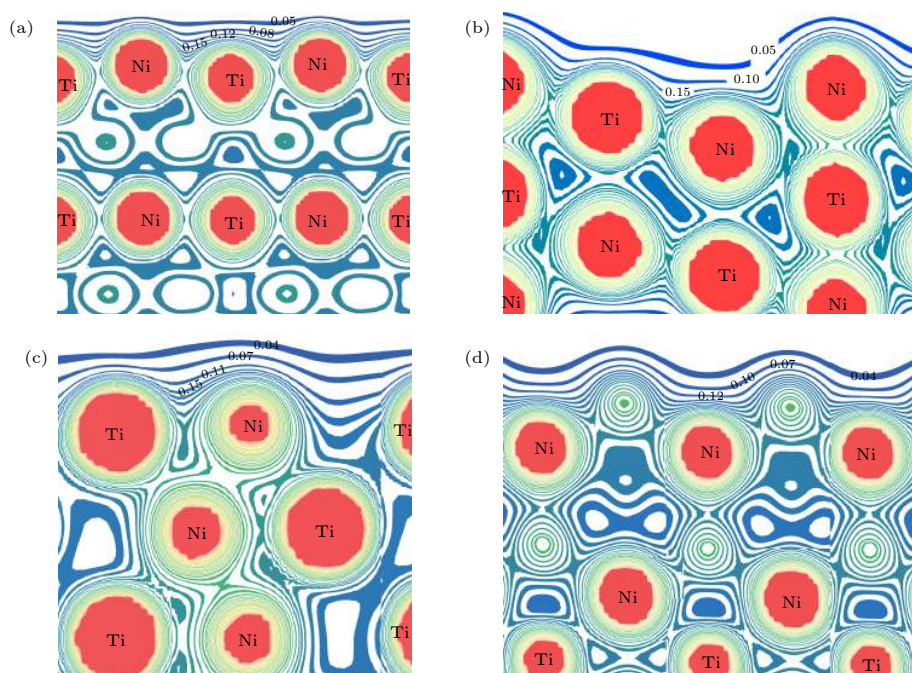


图 7 B2-和 B19'-NiTi 表面构型总电子密度分布 (a) B2-NiTi (101)\_NiTi; (b) B2-NiTi (111)\_Ni; (c) B19'-NiTi (010)\_NiTi; (d) B19'-NiTi (101)\_Ni

Fig. 7. Total electron density distribution of B2- and B19'-NiTi surface configurations: (a) B2-NiTi (101)\_NiTi; (b) B2-NiTi (111)\_Ni; (c) B19'-NiTi (010)\_NiTi; (d) B19'-NiTi (101)\_Ni.

这一原子链能使表面的表面能降低, 有助于提高表面构型的稳定性, 而 B19' (101)\_Ni 表面原子层之间 Ni 和 Ti 原子距离较远, 表面链式金属键不明显, 稳定性较差.

### 3) (111) 表面

对于 B2-和 B19'-NiTi, 其 Ni 终止类型 (111) 表面的总 DOS 和层投影 DOS 如图 6(e) 和图 6(f) 所示, 可以看出从第 1 层到第 5 层, 层投影 DOS 曲线越来越接近于体相总 DOS 曲线的形状. B2-NiTi(111)\_Ni 表面的电子密度分布如图 7(b) 所示, 从图中可知 (111) 表面原子间距较大, 表面层原子倾向于与亚表面的原子成键, 导致表面原子分布呈现波浪状, 粗糙度大; 结合计算所得 B2-NiTi (111)\_Ni 表面 Ni—Ti 键的 mulliken 重叠布居数为 -0.38, 原子间显示出较强的排斥力, 因此表面稳定性变差.

## 4 结 论

1) 各同素异构 NiTi 合金的表面构型的结构弛豫仅发生在表面 3 个原子层, 电荷密度沿真空层方向快速衰减. Ti 原子终止表面的最外层和次外层原子弛豫振幅最为剧烈, Ni 原子终止表面次之,

Ni 和 Ti 原子共同终止密排面的原子弛豫振幅最小.

2) B2-NiTi (101) 密排面上的原子间距相对于 B19'-NiTi (010) 密排面小, 原子间更容易成键且电子密度分布更为均匀, 保证了 B2-NiTi (101) 密排面较高的稳定性.

3) NiTi 合金中非化学计量比表面的表面能与 Ti 的化学势密切相关, 因此在实验过程中可通过控制 Ti 的偏压来改变这类表面的相对稳定性.

4) NiTi 合金表面稳定性与表面原子的配位数有关. 表面原子的配位数越高, 表面稳定性越高. (101) 密排面的表面原子成键表现为 Ni—Ti—Ni 链式金属键, 在大多数 Ti 的化学势范围内, 稳定性较高.

## 参考文献

- [1] Ma L, Wang X, Shang J X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 233103 (in Chinese) [马蕾, 王旭, 尚家香 2014 物理学报 **63** 233103]
- [2] Wu H L, Zhao X Q, Gong S K 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 515 (in Chinese) [吴红丽, 赵新青, 宫声凯 2010 物理学报 **59** 515]
- [3] Wagner M F X, Windl W 2008 *Acta. Mater.* **56** 6232
- [4] Huang X Y, Bungaro C, Godlevsky V, Rabe K M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014108
- [5] Fukuda T, Kakeshita T, Houjoh H, Shiraishi S, Saburi T 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **273**—**275** 166

- [6] Jia D, Dong Z Z, Yu S J, Liu W X 1998 *J. Atom. Mol. Phys. Sin.* **15** 421 (in Chinese) [贾堤, 董治中, 于申军, 刘文西 1998 原子与分子物理学报 **15** 421]
- [7] Jiang Z Y, Li S T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6032 (in Chinese) [姜振益, 李盛涛 2006 物理学报 **55** 6032]
- [8] Hua Y J, Liu X, Meng C G, Yang D Z 2003 *J. Wuhan. Univ. Technol.* **18** 6
- [9] Zhu J X, Li Y H, Meng F L, Liu C S, Zheng W T, Wang Y M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7204 (in Chinese) [朱建新, 李永华, 孟繁玲, 刘常升, 郑伟涛, 王煜明 2008 物理学报 **57** 7204]
- [10] Shan D, He X Y, Fang C Q, Shao H 2015 *Mater. Rev. A* **29** 28 (in Chinese) [单迪, 何鑫玉, 方长青, 邵晖 2015 材料导报A: 综述篇 **29** 28]
- [11] Yin D Y, Zhu J Y, Duan Y H, Li M, Han J Y, Zhu Q S 2011 *Milit. Med. J. Sou. China* **25** 52 (in Chinese) [尹大宇, 朱锦宇, 段永宏, 李矛, 韩建业, 朱庆生 2011 华南国防医学杂志 **25** 52]
- [12] Kong X Q, Jin X J, Liu J N 2016 *Func. Mater.* **47** 1007 (in Chinese) [孔祥确, 金学军, 刘剑楠 2016 功能材料 **47** 1007]
- [13] Shao M Z, Cui C J, Yang H B 2018 *Mater. Rev. A* **32** 1181 (in Chinese) [邵明增, 崔春娟, 杨洪波 2018 材料导报A: 综述篇 **32** 1181]
- [14] Yang X J, Zhu S L, Cui Z D, Yao K D 2001 *Func. Mater.* **32** 154 (in Chinese) [杨贤金, 朱胜利, 崔振铎, 姚康德 2001 功能材料 **32** 154]
- [15] Qiu D L, Wang A P, Yin Y S 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 1774
- [16] Li Y F, Tang S L, Gao Y M, Ma S Q, Zheng Q L, Cheng Y H 2017 *Int. J. Mod. Phys. B* **31** 1750161
- [17] Nigussa K N, Stovngeng J A 2011 *Comput. Phys. Commun.* **182** 1979
- [18] Vishnu K G, Strachan A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014114
- [19] Sandoval L, Haskins J B, Lawson J W 2018 *Acta Mater.* **154** 182
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [22] Li G F, Zheng H Z, Shu X Y, Peng P 2016 *Met. Mater. Int.* **22** 69
- [23] Pftzting-Micklich J, Somsen C, Dlouhy A, Begau C, Hartmaier A, Wagner M F X, Eggeler G 2013 *Acta Mater.* **61** 602
- [24] Mercier O, Melton K N, Gremaud G, Häjji J 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1833
- [25] Hatcher N, Kontsevoi O Y, Freeman A J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 144203
- [26] Sestak P, Cerny M, Pokluda J 2008 *Strength. Mater.* **40** 12
- [27] Sedlak P, Frost M, Kruisova A, Hirmanova K, Heller L, Sittner P 2014 *J. Mater. Eng. Perf.* **23** 2591
- [28] Zeng Z Y, Hu C E, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2010 *Physica B* **405** 3665
- [29] Fiorentini V, Methfessel M 1996 *J. Phys-Condens. Mat.* **8** 6525
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155409

# Theoretical study of atomic relaxation, surface energy, electronic structure and properties of B2- and B19'-NiTi surfaces\*

Chen Lu<sup>1)</sup> Li Ye-Fei<sup>1)†</sup> Zheng Qiao-Ling<sup>1)</sup> Liu Qing-Kun<sup>2)</sup>  
Gao Yi-Min<sup>1)</sup> Li Bo<sup>1)</sup> Zhou Chang-Meng<sup>2)</sup>

1) (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Shandong Huifeng Casting Technology Co., Ltd., Ji'nan 250000, China)

(Received 1 November 2018; revised manuscript received 25 December 2018)

## Abstract

NiTi shape memory alloy has been widely used in industrial and biological fields due to its excellent mechanical properties, unique shape memory effect and superelasticity. In this paper, the atomic relaxation, thermodynamic energy, structural stability, electronic structures and other properties of all low-index surfaces of B2- and B19'-NiTi alloys are systematically studied by using the first principles calculations based on density functional theory. The calculated results show that the atomic relaxations on all low-index surfaces of both B2- and B19'-NiTi alloys are mainly concentrated in 2–3 atomic layers on the surface, which means that the surface effect is mainly confined in two or three layers on the surface configuration. In addition, the atomic relaxation of Ti-terminated surface is most remarkable, and followed by Ni-terminated surface, while the atomic relaxation of Ni&Ti-terminated surface is insignificant. Furthermore, the valence charge density decays rapidly from the surface configuration to the vacuum layer.

The calculation results of surface energy show that surface energy is inversely related to the coordinate number, and surface stability increases with the coordination number increasing. For B2- and B19'-NiTi, the surface energy of non-dense and non-stoichiometric surface depend on the chemical potential of Ti, and the surface energy is high. Therefore, the stabilities of these surfaces change with the chemical potential of Ti increasing. However, the surface energy values of dense surface configurations with stoichiometric ratio for B2-NiTi (101) and B19'-NiTi (010) are 1.81 J/m<sup>2</sup> and 1.93 J/m<sup>2</sup>, respectively, which are both lower than those for other non-dense surfaces in the most Ti chemical potentials range, showing excellent structural stability. Moreover, the electron density analysis indicates that the dominant bonding for B2-NiTi (101) surface is the chained Ni-Ti-Ni metallic bond, the distribution of electrons and the distance between Ni and Ti atoms on the B2-NiTi (101) surface are more uniform and smaller, respectively, than those for B19'-NiTi (010) surface. In summary, the B2-NiTi (101) surface shows the high stability.

**Keywords:** first-principles, stability, surface energy, electronic property

**PACS:** 31.15.A–, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181944

\* Projects supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51501139), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2018JM5002), the Guangxi Innovation Driven Development Project, China (Grant No. GUIKEAA18242001), the Science and Technology Project Fund of Guangdong Province, China (Grant No. 2015B010122003), the Guangzhou Science and Technology Project Fund, China (Grant No.201604046009), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2018M631152, 2018T111051).

† Corresponding author. E-mail: liyefei@xjtu.edu.cn