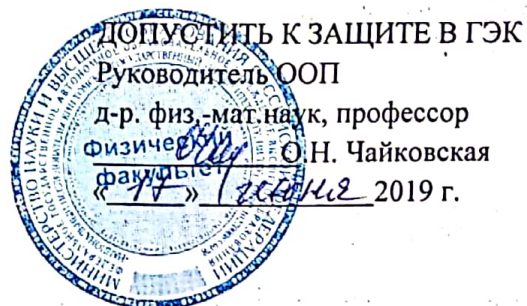


Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Физический факультет
Кафедра физики металлов



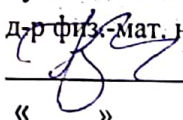
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

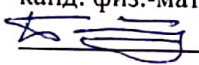
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ДИФфуЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ

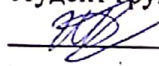
ВОДОРОДА СИСТЕМЫ B2-TiNi-H

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки
03.03.02 – Физика

Хороших Александр Дмитриевич

Руководитель ВКР
д-р физ.-мат. наук
 Ю.М. Коротеев
« » _____ 2019г.

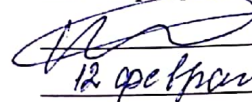
канд. физ.-мат. наук
 А.А. Батурин
« » _____ 2019г.

Автор работы
студент группы № 0551А
 А.Д. Хороших

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Физический факультет
Кафедра физики металлов

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой физики металлов

 И.А. Дитенберг
12 февраля 2019 г.

ЗАДАНИЕ

по подготовке ВКР бакалавра

студенту

Хороших Александру Дмитриевичу

группы № 551А

1. Тема ВКР работы: Электронная структура и диффузионные барьеры водорода системы В2-TiNi-H

2. Срок сдачи студентом выполненной ВКР:

а) на кафедре 17 июня 2019 года

б) в ГЭК 24 июня 2019 года

3. Исходные данные к работе

Цель: изучить влияние водорода на электронную и атомную структуру сплава TiNi в структуре В2.

Задачи: 1. Изучение литературы по теме работы. Написание литературного обзора. 2. Расчет плотностей электронных состояний, дисперсионных кривых, электронной зарядовой плотности системы В2-TiNi-H и диффузионных профилей водорода при различных его концентрациях.

Объект Система В2-TiNi-H

Методы исследования: Полнопотенциальный линеаризованный метод плоских присоединенных волн в рамках теории функционала плотности.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных расчетных методов и сравнением с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

4. Краткое содержание работы:

Первый раздел: литературный обзор по теме ВКР.

Второй раздел: обоснование выбора объекта исследования, описание методов исследования.

Третий раздел: описание и анализ полученных результатов

Ожидаемые результаты: 1. Определение равновесного положения атома водорода в решетке В2-TiNi при различных его концентрациях 2. Вычисление диффузионных барьеров водорода в системе В2-TiNi-H. 3. Выявление влияния водорода на электронную и атомную структуру соединения В2-TiNi.

5. Указать предприятие, организацию по заданию которого выполняется работа:
ИФПМ СО РАН, лаборатория физики поверхностных явлений.

6. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)
презентация к докладу

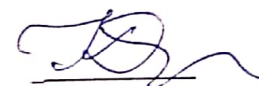
7. Дата выдачи задания « 15 » февраля 2019 г.

Руководители ВКР

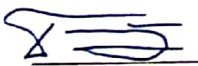
ИФПМ СО РАН, с.н.с., д.ф.-м.н.

ИФПМ СО РАН, с.н.с., к.ф.-м.н.

Задание принял к исполнению



Коротеев Ю.М.



Батурин А.А.



Хороших А.Д.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа “Электронная структура и диффузионные барьеры водорода системы B2-TiNi-H” состоит из 43 страниц печатного текста, 26 рисунков и 20 источников использованной литературы.

Ключевые слова: электронная структура, диффузионные барьеры, мартенситные превращения, эффект памяти формы, водород, никелид титана.

Объектом исследования является сплав TiNi в B2 - фазе с водородом.

Цель работы - изучить влияние водорода на электронную и атомную структуру сплава TiNi в B2 - фазе.

В процессе работы были использованы следующие методы: полнопотенциальный линеаризованный метод присоединенных плоских волн в рамках теории функционала электронной плотности.

В результате проведенных исследований показано, что наиболее вероятным механизмом диффузии водорода в NiTi является диффузия через тетраэдрические междоузлия, наиболее энергетически выгодным для размещения водорода в решетке TiNi является октаэдрическое междоузлие с 4 атомами титана и 2 атомами никеля в качестве ближайших соседей. Показано, что колебания водорода в этом междоузлии будут иметь существенно ангармонический характер. Выявлен локальный характер взаимодействия водорода с решеткой TiNi. Показано, что растворение водорода приводит к отщеплению от дна зоны проводимости зоны, образованной преимущественно s - состояниями. Электроны этой зоны локализованы главным образом в межатомной области, что говорит о преимущественно металлическом типе связи, осуществляемом электронами этой зоны.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Фазовые превращения в никелиде титана	5
1.2 Влияние водорода на мартенситные превращения в TiNi	8
1.3 Диффузия водорода в сплавах на основе никелида титана	10
2 Постановка задачи. Методика исследования.	14
2.1 Постановка задачи	14
2.2 Теория функционала электронной плотности	14
2.3 Приближения для обменно-корреляционного функционала	20
2.4 Полнопотенциальный линейаризованный метод присоединенных плоских волн	22
3 Результаты и обсуждение	29
3.1 Детали расчета	29
3.2 Влияние водорода на атомную структуру TiNi	29
3.3 Потенциальные барьеры диффузии водорода в никелиде титана ..	32
3.4 Влияние водорода на электронную структуру никелида титана....	35
Заключение	40
Список использованной литературы	42

Введение

Никелид титана (NiTi) - один из наиболее успешно применяемых сплавов, проявляющих эффект памяти формы и сверхэластичность. Эффект памяти формы заключается в восстановлении первоначальной формы деформированного изделия посредством нагрева. Сверхэластичность – восстановление формы после снятия нагрузки, превышающей предел текучести многих других материалов.

Этот сплав активно применяется в различных практических приложениях, таких как производство актуаторов, авиастроение и космическая промышленность. Помимо этого, за счет высокой биосовместимости, никелид титана широко используется в медицине для изготовления различных инвазивных медицинских изделий: имплантов, катетеров и стентов.

Практическое применение сплавов с эффектом памяти формы часто полагается на определенные температуры мартенситных превращений. Температуры начала и конца фазового перехода можно варьировать, например, состав сплава таким образом адаптируя материал под различные задачи. Однако, проникновение различных примесей в изделие также может влиять на температуры фазовых переходов, а значит приводить к непредвиденным последствиям. Медицинские изделия из никелида титана часто подвергаются электролитической очистке, полировке или травлению в различных кислотах во время подготовки изделия к применению. Во время этих обработок, а также в процессе взаимодействия с физиологической средой в организме, возможно проникновение в изделие различных примесей, в частности водорода.

В различных работах показано что повышение содержания водорода в изделиях из никелида титана оказывает заметное влияние на мартенситные превращения, и, соответственно, на проявление эффекта памяти формы и сверхэластичность. Поскольку эти свойства критически важны для успешного использования никелида титана, необходимо выяснить к каким структурным изменениям приводит насыщение изделий из этого сплава водородом.

Целью данной работы являлось первопринципное исследование, в рамках теории функционала электронной плотности, влияния водорода на электронную и атомную структуру никелида титана в B2 - фазе. Получены

диффузионные барьеры и равновесное размещение водорода в решетке никелида титана, рассчитаны вызванные водородом изменения в атомной структуре - изменение параметра решетки B2 фазы. Для выявления влияния водорода на электронную структуру получены плотности электронных состояний и дисперсионные кривые B2-TiNi при различных концентрациях водорода.

1 Литературный обзор

1.1 Фазовые превращения в никелиде титана

На рисунке 1.1 представлена диаграмма фазовых состояний никелида титана.

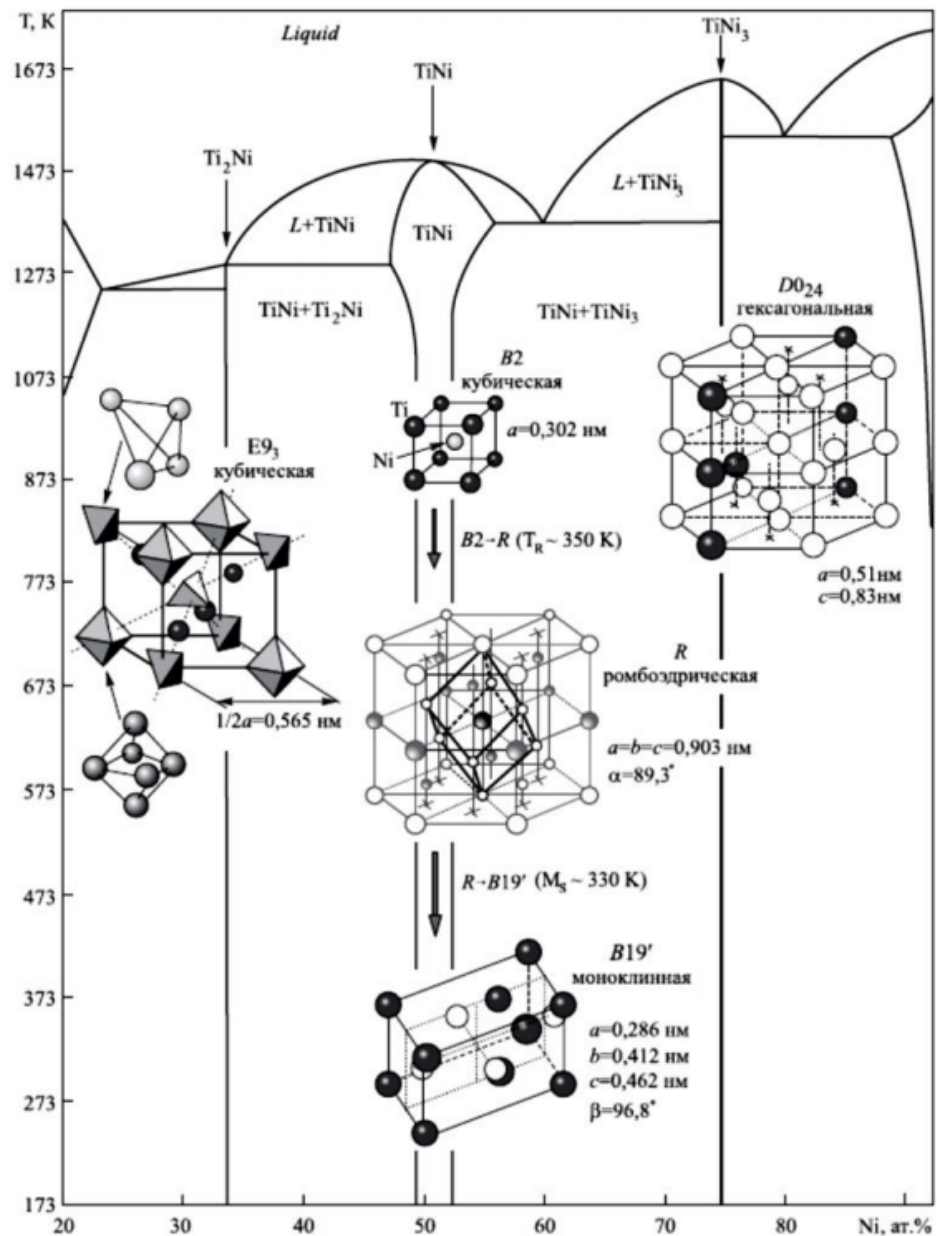


Рисунок 1.1 – Диаграмма фазовых состояний TiNi [1]

Из данной диаграммы видно, что вблизи эквиатомного состава образуется интерметаллическое соединение TiNi которое имеет две основные фазы: Высокотемпературная фаза – аустенит, имеет упорядоченную ОЦК решетку – B2. При понижении температуры (или при приложении нагрузки) аустенит превращается в искажённую моноклинную структуру, которую

обозначают B19'. В некоторых случаях наблюдается ещё одна фаза с ромбоэдрической структурой, которую обозначают как R. Температуры мартенситных превращений TiNi сильно зависят от состава (Рисунок 1.2).

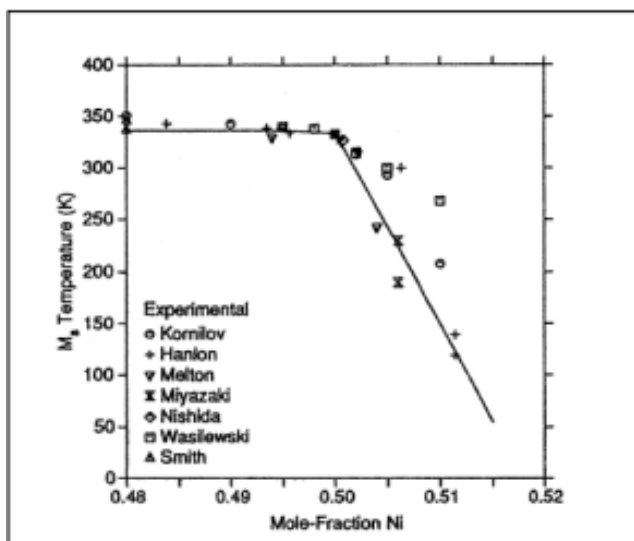


Рисунок 1.2 – Зависимость температуры начала мартенситных превращений в TiNi от состава сплава. [2]

Никелид титана проявляет эффект памяти формы, схематическая диаграмма которого представлена на рисунке 1.3:

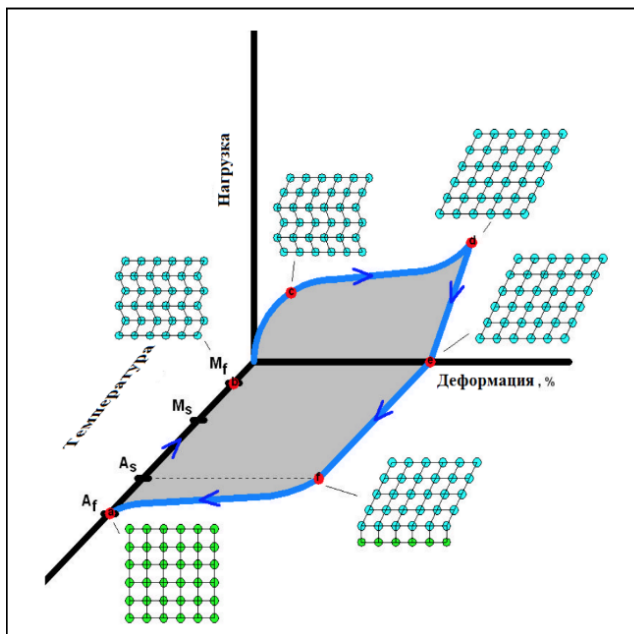


Рисунок 1.3 – Схематическая диаграмма эффекта памяти формы. [3]

При высокой температуре (точка а) материал находится в аустенитном состоянии, имеющим B2 структуру. При понижении температуры ниже

Ms начинается мартенситное превращение B2-B19' в двойникованную мартенситную структуру, которое заканчивается при температуре Mf (точка b). Когда мартенсит нагружается, он начинает раздвойниковываться (точка c). По достижении некоторой критической нагрузки (точка d) раздвойникование завершается. При разгрузке (точка e) мартенсит упруго возвращается, но двойникования при этом не происходит. Нагрев до температуры As (точка f) приводит к началу обратного мартенситного превращения из мартенсита в аустенит, которое заканчивается при температуре Af. Накопленная деформация при этом полностью уходит и материал принимает исходную форму.

Также никелид титана обладает свойством сверхэластичности - способность материала упруго деформироваться значительно выше обычного уровня в области температур выше Af, но ниже некоторой температуры Md. Никелид титана может испытывать упругие деформации до 11 в то время как обычные материалы – доли процента. Схема этого эффекта представлена на рисунке 1.4.

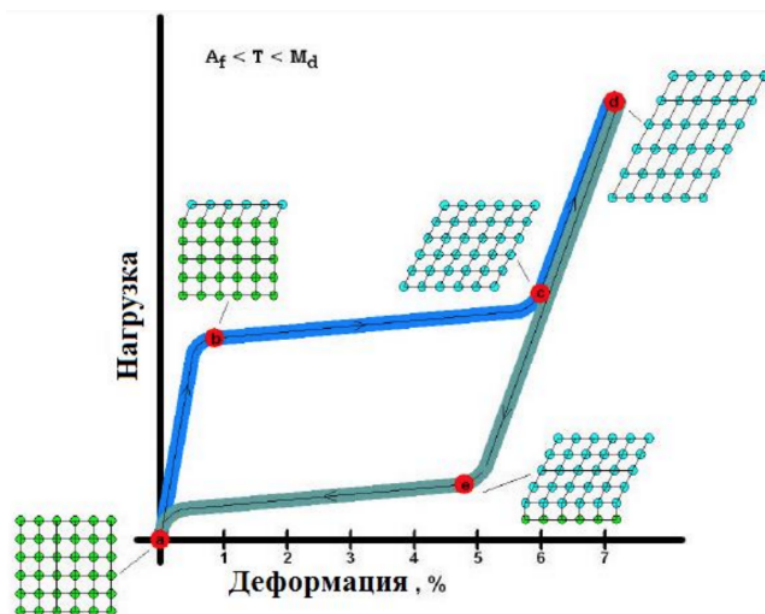


Рисунок 1.4 – Схема эффекта сверхэластичности. [3]

В начальный момент времени (точка a) материал находится в аустенитном состоянии. Далее материал упруго нагружается (точки b), из за чего начинается вызванное нагрузкой мартенситное превращение. Мартенсит образуется двойникованным, но тут же раздвойниковуется из-за большой приложенной нагрузки. Дальнейшая нагрузка (точка c) приводит к полному

превращению аустенита в мартенсит, который при дальнейшем росте нагрузки (точка d) испытывает упругую деформацию. Разгрузка материала (точка c) возвращает упругую деформацию мартенсита. При дальнейшей разгрузке (точка e) начинается обратное мартенситное превращение в аустенит которое завершается при полной разгрузке.

1.2 Влияние водорода на мартенситные превращения в TiNi

Эти эффекты являются критически важными для успешного применения никелида титана в различных практических приложениях. Изделия из TiNi часто подвергаются электролитической очистке, полировке или травлению в различных кислотах во время подготовки изделия к применению. Во время этих обработок возможно проникновение в объем материала примесных атомов. В ряде работ показано, что увеличение концентрации H в объеме сплава приводит к значительному (на десятки градусов) понижению температур Ms прямого МП ($B2 \rightarrow B19'$ или $R \rightarrow B19'$).

Например, в работе [4] были проведены исследования на образцах сплава $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$. Показано, что Ms уменьшается примерно на 80 К при увеличении концентрации H до 200 весовых ppm (Рисунок 1.5).

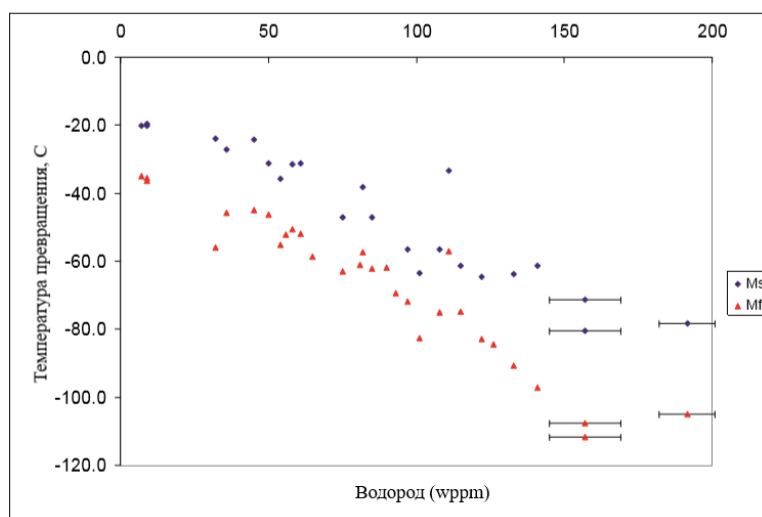


Рисунок 1.5 – Влияние концентрации водорода на температуры начала и конца прямого мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ [4]

При этом теплота превращения МП $B2 \rightarrow B19'$, определяемая по площади под пиком тепловыделения при мартенситном превращении в методе

дифференциальной сканирующей калориметрии, также уменьшается с 12 мДж/мг до 1 мДж/мг (Рисунок 1.6). При концентрации Н свыше 200 весовых ppm мартенситные превращения полностью подавляются.

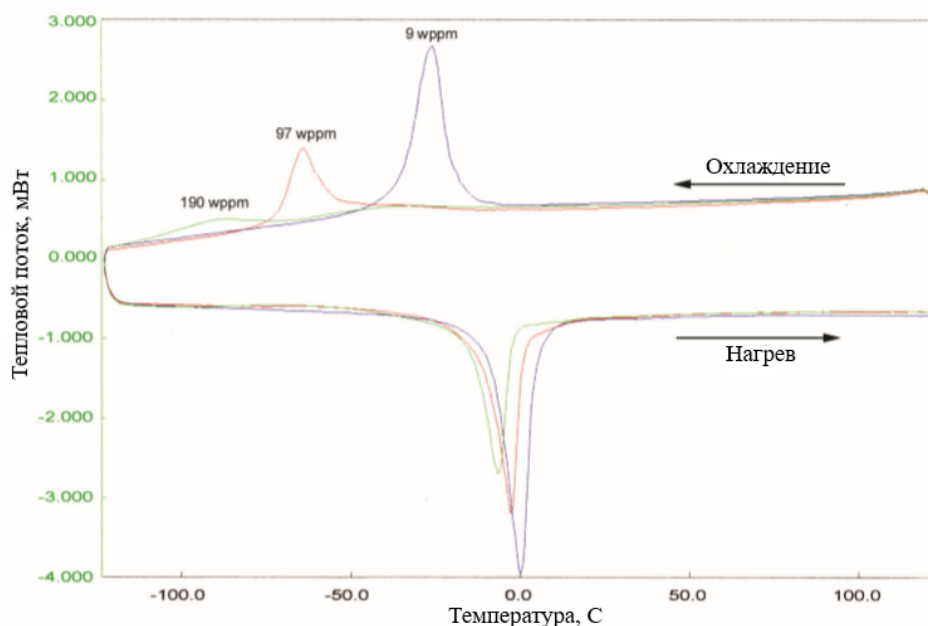


Рисунок 1.6 – Дифференциальная сканирующая калориметрия отожжённых и насыщенных водородом образцов TiNi. [4]

Наблюдаемое экспериментально влияние водорода на МП $B2 \rightarrow B19'$ может быть связано с термодинамической стабильностью этих фаз. В [5] показано, что повышение концентрации водорода в TiNi понижает полную энергию как B2, так и B19' фазы, причем разница в значениях энергий также понижается с ростом концентрации Н (Рисунок 1.7).

Это может привести к понижению движущей силы фазового перехода и стабилизации B2 фазы, т.е. понижению температуры начала мартенситного превращения. Авторы работы [5] предполагают существование некоторого критического значения концентрации водорода, при котором B2 фаза будет обладать более низкой полной энергией чем B19', что, очевидно, приведет к полному отсутствию движущей силы мартенситного превращения. Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными, по которым мартенситные превращения фактически подавляются при повышенных концентрациях водорода.

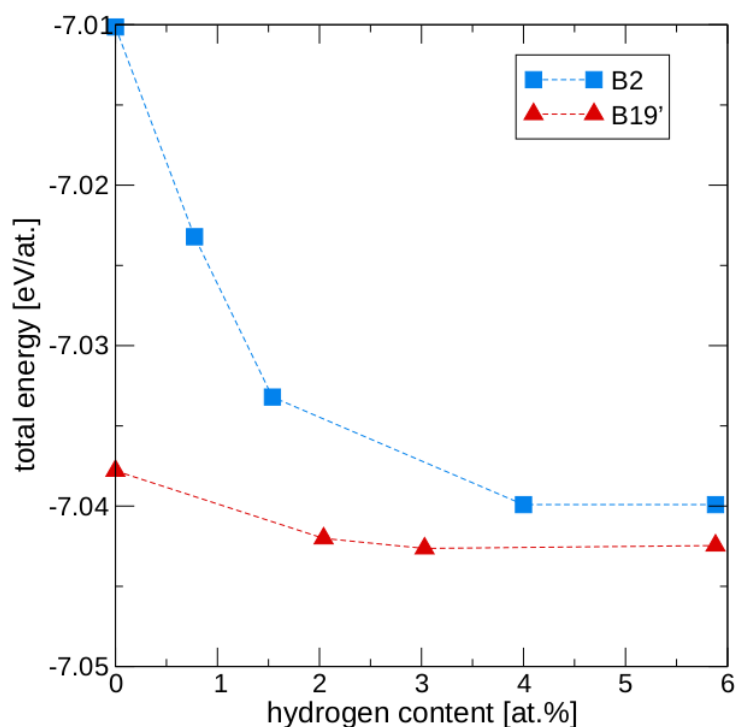


Рисунок 1.7 – Полные энергии мартенситной B19' и аустенитной B2 фаз TiNi в зависимости от концентрации H, полученные из теоретических расчетов. [5]

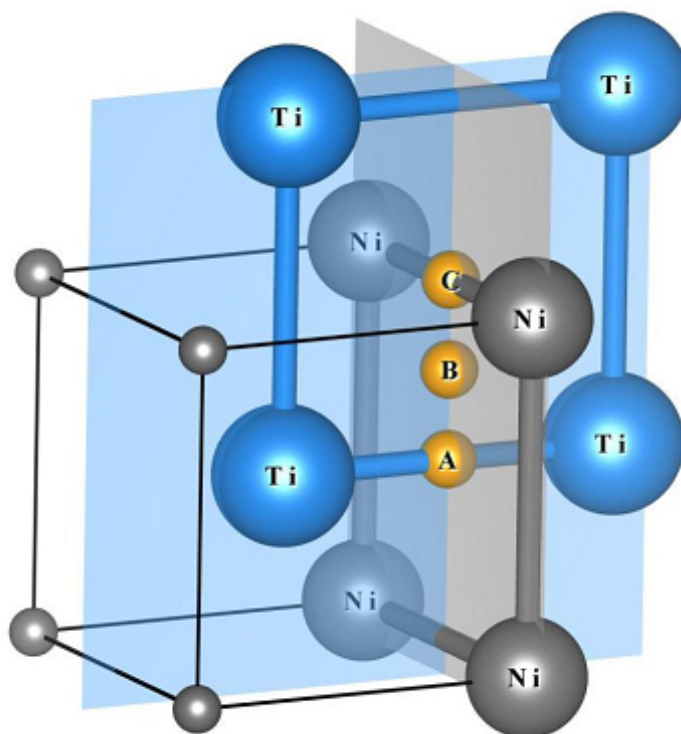
1.3 Диффузия водорода в сплавах на основе никелида титана

Диффузионное поведение в металлических системах с водородом фундаментально отличается от самодиффузии в чистых металлах. Диффузионная подвижность H значительно выше диффузионной подвижности атомов металла. Представления о микроскопическом механизме диффузии атомов H сформировались в восьмидесятих годах 20 века.

При очень низких температурах подвижность атомов H определяется квантовыми эффектами. При более высоких температурах атомы H локализуются в определенных высокосимметричных междоузлиях и могут посредством термически активированных перескоков через потенциальный барьер перемещаться в другие междоузлия. В зависимости от типа кристаллической решетки металла H может занимать междоузлия различного типа.

На рисунке 1.8 представлены три неэквивалентных типа междоузлий, существующих в кубической B2 решётке никелида титана

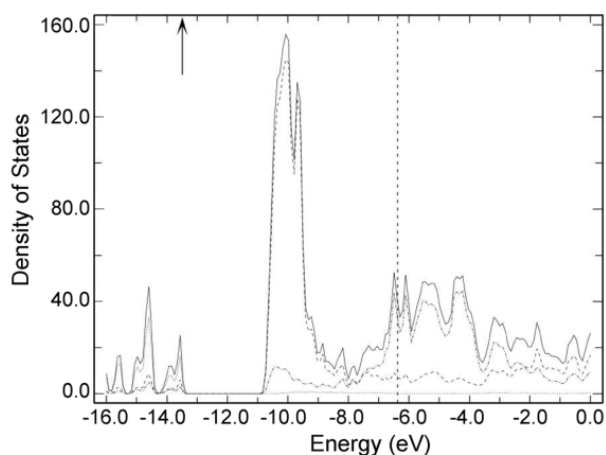
В работе [6] проводилось исследование, в рамках теории функционала



А - октаэдрические, ближайшие соседи 4 атома титана и 2 атома никеля.
 В - тетраэдрические, ближайшие соседи 2 атома никеля и 2 атома титана.
 С - октаэдрические, ближайшие соседи 4 атома титана и 2 атома никеля.

Рисунок 1.8 – Типы высокосимметричных междоузельных позиций в B2 решётке TiNi. [5]

электронной плотности, поверхностного и объемного распределения водорода в решетке никелида титана и было показано что наиболее энергетически выгодными междоузлиями для размещения водорода являются октаэдрические междоузлия. В работе [7] проводились первопринципные расчеты методом сильной связи. Согласно полученным результатам поглощение водорода никелидом титана является энергетически выгодным процессом, также было показано что наиболее предпочтительным является октаэдрическое междоузлие с 4 атомами титана и 2 атомами никеля в качестве ближайших соседей. Также было рассчитано влияние водорода на электронную структуру никелида титана (Рисунок 1.9). В присутствии водорода Ti-Ti и Ti-Ni связи оказались значительно ослабленными. При этом, в результате существенного переноса заряда от связующих состояний металлических орбиталей к водороду, образовались новые связи H-Ti и H-Ni.



Вертикальная линия – энергия Ферми; непрерывная линия – полная плотность состояний; точечная линия – вклад от Н, прерывистая линия – вклад Ni; прерывистая с точками – вклад Ti; стрелка энергия водорода до взаимодействия.

Рисунок 1.9 – Плотность электронных состояний гидрида никелида титана. [7]

Для сплавов на основе TiNi имеется ряд экспериментальных измерений коэффициента диффузии Н, выполненные разными методами. Первые измерения были выполнены в работе [8] в которой проводили исследования абсорбции Н из газовой фазы образцами, приготовленными из эквиатомного сплава TiNi.

Рисунок 1.10 показывает результаты измерения поглощения Н из газовой фазы цилиндром из сплава TiNi (диаметром 9 мм) для которого определялся коэффициент диффузии водорода D. В исследуемом диапазоне температур сплав имел B2 структуру.

В процессе измерения цилиндр из TiNi находился в температурно-контролируемой вакуумной камере и в исходном состоянии был свободен от Н. В момент времени $t = 0$ вакуумная камера заполнялась водородом с начальным давлением p_i . Затем с течением времени давление газа непрерывно падало за счёт поглощения водорода цилиндром из никелида титана. При более высоких температурах давление уменьшалось быстрее, из чего следует, что скорость поглощения водорода из окружающей среды с ростом температуры возрастает.

В [9] было выполнено электролитическое наводороживание проволочных образцов состава $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ в водном растворе H_2SO_4 в

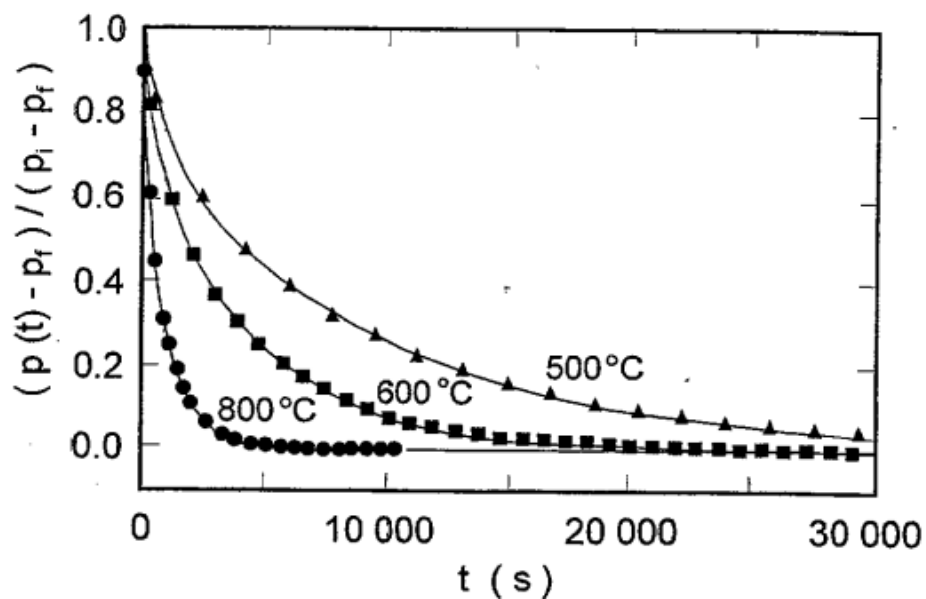


Рисунок 1.10 – Давление газообразного водорода в зависимости от времени абсорбции водорода цилиндром из сплава TiNi при трёх различных температурах.[8]

течение одного часа при комнатной температуре. Изделия из никелида титана подвергаются подобным обработкам в практических приложениях. Рентгеноструктурные исследования образца показали, что в приповерхностном слое образуются гидриды TiNiH.

2 Постановка задачи. Методика исследования.

2.1 Постановка задачи

Различные экспериментальные и теоретические исследования показывают что проникновение и дальнейшая диффузия водорода по объему изделия из никелида титана оказывает значимое влияние на стабильность фаз, и соответственно, фазовые переходы. Для успешного практического использования никелида титана критически важны эффекты памяти формы и сверхэластичности, которые определяются температурами мартенситных превращений.

В рамках данной работы была поставлена цель провести первопринципное исследование, в рамках теории функционала электронной плотности, влияния водорода на высокотемпературную B2 - фазу никелида титана. Для этого необходимо выявить влияние водорода на электронную и атомную структуру никелида титана.

2.2 Теория функционала электронной плотности

В квантовой механике вся возможная информация о системе содержится в волновой функции этой системы, которая в свою очередь является решением уравнения Шрёдингера (2.1).

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.1)$$

Зная волновую функцию можно вычислить значения наблюдаемых величин, решив задачу на собственные значения с операторами этих величин. Одной из таких наблюдаемых является и электронная плотность:

$$n(r) = N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

Если считать атомные ядра неподвижными, точечными зарядами (приближение Борна - Оппенгеймера), создающими потенциал $v(r)$, в котором движутся электроны, то для системы содержащей N электронов уравнение

Шрёдингера будет иметь вид:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

Здесь i - номер электрона, а $U(r_i, r_j)$ это потенциал взаимодействия между электронами.

Существует множество методов и подходов решения уравнения Шрёдингера в рамках подобных задач, но все они требуют огромных вычислительных ресурсов в силу необходимости учитывать большое число переменных. К сожалению, на сегодняшний день получить аналитический вид волновой функции представляется возможным только в случае систем содержащих небольшое количество частиц.

Прорывной работой в области описания сложных, многочастичных систем стала теорема Хоэнберга - Кона [10], представляющая собой основу теории функционала электронной плотности. Суть этой теоремы заключается в утверждении что знание электронной плотности в основном состоянии системы $n_0(r)$ позволяет получить вид соответствующей волновой функции $\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$, т.е. волновая функция от $3N$ переменных является функционалом функции электронной плотности, зависящей от 3 переменных. Следовательно и все наблюдаемые величины, описывающие основное состояние, также являются функционалами электронной плотности. Таким образом, если ρ может быть получена из n_0 и наоборот, то эти функции содержат абсолютно одинаковую информацию, что, на первый взгляд, кажется очень странным, учитывая разницу в количестве переменных. Ключевым моментом в данном случае является тот факт, что волновая функция основного состояния системы должна соответствовать минимальной полной энергии этого состояния. Для некоторой известной электронной плотности основного состояния данное требование можно записать в виде:

$$E_{v,0} = \min_{\psi \rightarrow n_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.4)$$

где $E_{v,0}$ соответствует полной энергии основного состояния системы с потенциалом $v(r)$. Для общего случая, некоторой электронной плотности $n(r)$ это можно представить как:

$$E_v[n] = \min_{\psi \rightarrow n_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.5)$$

Если $n(r)$ не соответствует электронной плотности основного состояния в потенциале $v(r)$, то полученное значение энергии системы будет выше чем $E_{v,0}$. Таким образом, функционал $E[n(r)]$ минимизируется электронной плотностью в основном состоянии $n_0(r)$ и $E_{v,0}$ его минимальное значение.

С момента своего появления в 1964 году теорема Хоэнберга и Кона была тщательно изучалась и было представлено множество альтернативных доказательств и представлений. Одним из таких представлений является так называемая “строгая форма” теоремы Хоэнберга и Кона [11], основанная на следующем неравенстве:

$$\int d^3r \Delta n(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) < 0 \quad (2.6)$$

Здесь $\Delta v(\mathbf{r})$ - изменение потенциала, а $\Delta n(\mathbf{r})$ соответствует изменению электронной плотности. Из неравенства очевидно, что любое изменение потенциала ведет к изменению электронной плотности, из чего следует что не может быть два разных потенциала с одинаковыми электронными плотностями в основном состоянии и наоборот, электронная плотность основного состояния системы из N частиц однозначно определяет соответствующий потенциал и, соответственно, волновую функцию. Более того, это соотношение устанавливает связь между изменениями этих величин: если потенциал в основном растет, то плотность должна в основном уменьшаться чтобы интеграл от этих величин по всему пространству был меньше нуля.

Итого, содержание теоремы Хоэнберга - Кона может быть представлено следующим утверждением:

Волновая функция основного состояния системы является однозначным функционалом электронной плотности.

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

Следствием этого утверждения является то, что любая наблюдаемая величина также является функционалом электронной плотности:

$$O_0 = O[n_0(r)] = \langle \psi[n_0] | \hat{O} | \psi[n_0] \rangle \quad (2.8)$$

Самой важной наблюдаемой величиной является энергия основного состояния:

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{H} | \psi[n_0] \rangle \quad (2.9)$$

где это:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.10)$$

Минимальное значение этой энергии достигается при электронной плотности основного состояния при данном потенциале. Если записать E_v как:

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] \quad (2.11)$$

то функционалы кинетической энергии $T[n]$ и энергии межэлектронного взаимодействия $U[n]$ будут универсальными функционалами, не зависящими от внешнего потенциала который определяется свойствами исследуемой системы. При этом функционал потенциальной энергии $V[n]$ выражается как:

$$V[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \quad (2.12)$$

и, очевидным образом, от внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$ зависит. Таким образом выражение для функционала энергии основного состояния можно записать как:

$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi[n_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}[n_0] | \psi[n_0] \rangle \quad (2.13)$$

Тогда, путем минимизации этого функционала, возможно получить выражение электронной плотности и все остальные свойства основного состояния. Тем не менее, поскольку получение явного выражения для функционала энергии и его минимизация также представляют собой тяжелую задачу, необходимо найти более эффективный подход.

Одним из таких подходов является метод Кона и Шема [12], наиболее широко применяемый на сегодняшний день. Его отличительными чертами являются введение специальных волновых функций - одночастичных орбиталей и введение обменно-корреляционного функционала. Кон и Шем представили функционал кинетической энергии $T[n]$ как сумму двух компонент: функционала кинетической энергии невзаимодействующих частиц $T_s[n]$ и специальный функционал $T_c[n]$, учитывающий взаимодействие между частицами, т.е.

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.14)$$

Функционал $T_s[n]$ дает большой вклад в полную энергию и может быть точно вычислен через одночастичные орбитали

$$T_s[n] = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) \quad (2.15)$$

Все одночастичные орбитали должны быть функционалами n . Таким образом полная энергия теперь может быть записана как

$$E[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (2.16)$$

где функционал $E_{xc}[n]$ определяет обменно-корреляционную энергию и часто записывается как $E_{xc} = E_x + E_c$, где E_x и E_c учитывают обменное взаимодействие и корреляцию соответственно. Явный вид этого функционала

неизвестен, хотя теорема Хоэнберга - Кона и гарантирует что это, как и другие свойства основного состояния, функционал электронной плотности. Однако, вклад этого функционала в полную энергию заметно меньше чем у остальных компонент, благодаря чему стало возможным построить ряд хороших приближений для этого функционала.

Путем применения вариационного принципа к $E[n]$ в приведенном выше виде даёт уравнения Кона - Шема:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.17)$$

где

$$v_s(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (2.18)$$

Таким образом, задача минимизации функционала энергии заменена задачей решения уравнений, по виду аналогичных одночастичным уравнениям Шрёдингера.

Так как v_H и v_{xc} зависят от n , которая зависит от функций ϕ_i , которые в свою очередь определяются v_s , то решение уравнений Кона - Шема усложняется.

Процесс решения начинается с некоторого начального предположения о виде $n(r)$, затем рассчитывается соответствующий потенциал v_s , после чего решаются уравнения Кона-Шема. Из полученных ϕ_i вычисляется новая электронная плотность и процесс начинается сначала. Проводить расчеты необходимо до тех пор пока электронные плотности разных итерации не будут сходиться. Данный алгоритм называется процессом самосогласования электронной плотности. После получения согласованной n_0 можно записать выражение для энергии основного состояния более явно:

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} - \int d^3r v_{xc}(r)n_0(r) + E_{xc}[n_0] \quad (2.19)$$

2.3 Приближения для обменно-корреляционного функционала

Фактически, есть три вида основных приближений в рамках теории функционала плотности. Одно из них заключается в придании одночастичным орбиталям и собственным значениям полученным из уравнений Кона - Шема физического смысла волновых функций и энергий возбуждения электронов. Строгое рассмотрение не дает никаких оснований для такой интерпретации. Однако практический опыт показывает что такое представление имеет смысл и полезно при исследовании свойств различных систем. Ко второму виду относятся приближения связанные с численным решением уравнений Кона - Шема, в частности, выбор наиболее подходящего набора базисных функций для представления одночастичных орбиталей. Третьим видом приближений является выбор приближения для обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[n]$, явное выражение для которого неизвестно. Далее будут рассмотрены различные виды приближений для этого функционала.

Исторически наиболее широко используемым классом таких приближений является приближение локальной плотности (LDA). В рамках этого класса приближений обменно-корреляционный потенциал зависит только от величины электронной плотности в данной точке пространства. Наиболее успешные LDA - приближения используют модель однородного электронного газа. Разделим обменно-корреляционный функционал на обменную и корреляционную компоненты. Для обменного функционала, в рамках модели однородного электронного газа, можно получить точное аналитическое выражение [13]:

$$E_x^{LDA}[n] = - \frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r n(r)^{4/3} \quad (2.20)$$

В свою очередь для корреляционной энергии ситуация сильно усложняется. Получение аналитического представления в данном случае является сложной многочастичной задачей само по себе. Ранее, приближения для корреляционной компоненты основывались на стационарной теории возмущений [14]. Но на сегодняшний день наиболее популярным и точным подходом является применение расчетов для электронного газа основанных на квантовых методах

Монте-Карло [15].

Выражения для корреляционной энергии основанные на этом подходе применяются в большинстве программных пакетов для проведения расчетов в рамках теории функционала электронной плотности и показывают хорошие результаты даже будучи примененными к системам, к которым модель однородного электронного газа слабо применима. Тем не менее известно, что данное приближение содержит в себе систематические ошибки: обычно в расчетах в рамках LDA величина E_c оказывается заниженной, а величина E_x наоборот завышенной, что в итоге приводит к неожиданно хорошим значениям E_{xc} .

Тем не менее, необходимо помнить, что реальные физические системы существенно неоднородны и их компоненты всячески взаимодействуют друг с другом. Электроны взаимодействуют и друг с другом, и с атомными ядрами, их распределение в твердом теле неоднородно. Данное приближение в рамках теории функционала плотности позволяет нам работать с неоднородной, многочастичной задачей по сути разбивая ее на две более простых: применение модели однородного электронного газа позволяет нам найти выражение для обменно-корреляционного функционала, в то время уравнения Кона-Шема, в рамках работы с которыми электронный газ предполагается пространственно неоднородным - найти выражение для электронной плотности. Как указывалось ранее, LDA-приближение требует только знания электронной плотности в данной точке r , но всякая реальная система неоднородна и электронная плотность $n(r)$ также является величиной значение которой изменяется в различных точках пространства. Можно предположить, что учет величины этих изменений позволит получить более качественное приближение для обменно-корреляционного функционала. В первых попытках добиться этого вводились дополнительные члены учитывающие градиент электронной плотности. Но такие приближения не приводили к улучшению результатов LDA, а зачастую даже ухудшали их.

Прорыв произошел когда появилась идея о применении некоторых, более общих функций зависящих и от электронной плотности, и от ее градиента:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (2.21)$$

Такие приближения стали известны как обобщенные градиентные приближения (GGA) [16]. Различные GGA отличаются друг от друга выбором функции $f(n, \nabla n)$. На сегодняшний день существует огромное количество приближений этого типа, как основанных целиком на первопринципных методах, так и основанных на экспериментальных данных. Самой популярной и надежной из них является параметризация, предложенная в 1996 году Пердью, Бурке и Эрценхофом, названная PBE [17]. На сегодняшний день первопринципные расчеты основанные на теории функционала электронной плотности в сочетании с известными приближениями для функционалов обменной и корреляционной энергии является наиболее успешным и широко применяемым подходом для описания свойств основного состояния самых различных классов материалов. Фактически теория функционала электронной плотности является “стандартной моделью” в теории твердого тела [18].

Строго говоря, единственной необходимой для проведения расчета основного состояния информация это атомные номера атомов составляющих исследуемую систему. На практике всегда существуют ограничения в рамках выбранной модели для решения задачи. Такими ограничениями могут быть размеры системы, кристаллическая структура, низкая или нулевая температура. Фокусируясь на хорошо сформулированной, ограниченной модели, исследуя систему в различных неравновесных, или идеализированных, не реализуемых на практике состояниях можно развить комплексное понимание решаемой задачи.

2.4 Полнопотенциальный линеаризованный метод присоединенных плоских волн

На практике, при решении уравнений Кона - Шема часто используется представление орбиталей ϕ_i через некоторый набор базисных функций. Часто в качестве таких функций используются плоские волны, которые ортогональны и образуют удобный базис, позволяющий проводить успешные расчеты. Однако, такой базис не позволяет эффективно описать быстрое

изменение электронных волновых функций вблизи атомного ядра и подходит только для расчетов в рамках псевдопотенциального приближения, где настоящий потенциал вблизи ядра, зависящий от r как $1/r$, заменяется более подходящим потенциалом, описывающим волновые функции между ядрами и вместе с тем не испытывающим сильных осцилляций. Тем не менее для развития полноразмерных методов необходимо работать с настоящим потенциалом, испытывающим такие осцилляции. В таких случаях в качестве базисных функций используют сферические волновые функции, хорошо описывающие осцилляции вблизи ядра. Областью в которой базисными являются сферические функции считается некоторая сфера вокруг атома внутри которой действует сферически симметричный потенциал, а вне этих сфер, в остальном пространстве кристалла, базисными функциями являются плоские волны (Рисунки 2.1 и 2.2). Такие сферы называются МТ-сферами, а метод носит название метода присоединенных плоских волн. Данный метод был предложен Д.К. Слейтером еще в 1937 году [19].

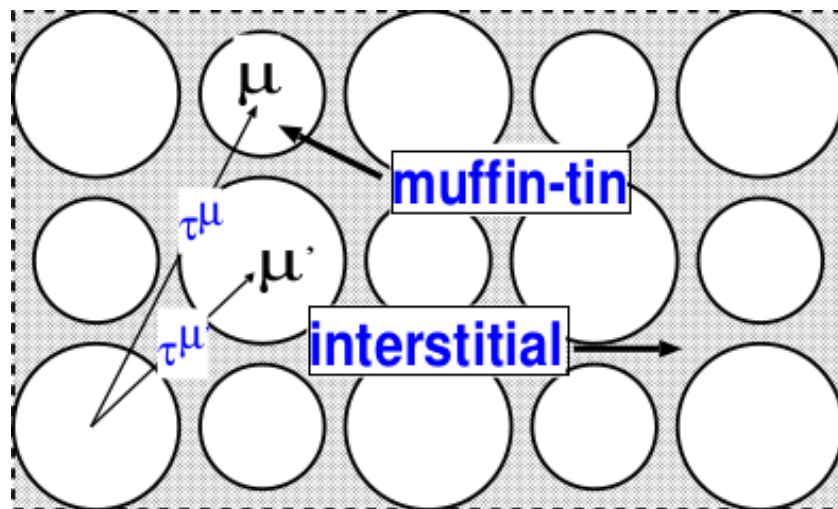


Рисунок 2.1 – Пространство поделенное на МТ - сферы с центрами в точках расположения атомов и междоузельные промежутки. [20]

МТ-сферы обычно выбираются так чтобы заполнять почти всё доступное пространство, но при этом не пересекаться друг с другом. Таким образом одночастичные орбитали выражаются как линейные комбинации базисных функций следующего вида:

$$\phi_G(k, r) = \begin{cases} e^{ir(k+G)} \\ \sum_{lm} a_L^{\mu G}(k) u_l(r) Y_l(r) \end{cases} \quad (2.22)$$

где L - объединение квантовых чисел l и m , G - вектор обратной решетки, а u_l - решение стандартного радиального уравнения Шрёдингера (2.23).

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.23)$$

где E - энергетический параметр, а $V(r)$ - сферическая компонента потенциала.

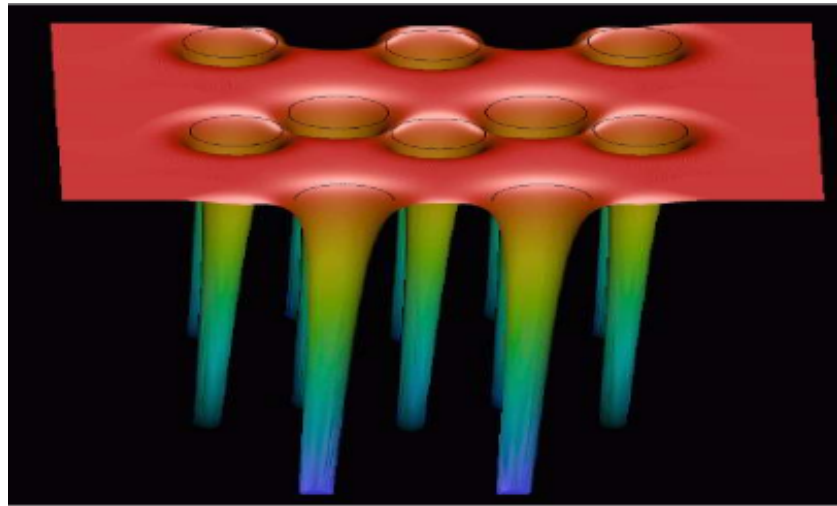


Рисунок 2.2 – Графическое представление эффективного потенциала полученного из расчетов в рамках FLAPW. [20]

Коэффициент $a_L^{\mu G}$ определяется из условия непрерывности волновых функций на границах МТ-сфер. Если зафиксировать энергетические параметры и использовать их при постройке базисных функций, то в рамках такого базиса можно построить гамильтониан системы и получить обычные характеристические уравнения и получить для каждой k - точки в зоне Брюллера соответствующий набор значений энергии возбуждения E_v . К сожалению, в данном случае оказывается, что при фиксированных E базис из плоских присоединенных волн не обладает достаточной вариационной свободой и применим только в случае если энергетические параметры равны соответствующим энергиям спектра. Но в таком случае становится невозможным их получение путем простой диагонализации матрицы

гамильтониана. К тому же в этом случае u_l зависят от энергии спектра и характеристическое уравнение становится нелинейным и его решение значительно усложняется. Одним из возможных способов разрешения этой проблемы является перебор возможных значений k при некотором фиксированном E , т.е. поиск одного уровня энергий за раз вместо нахождения всех энергий соответствующих некоторому k с помощью диагонализации матрицы гамильтониана.

Еще один недостаток этой модели заключается в том что функции u_l обращаются в ноль на границе МТ-сфер из за чего становится невозможным сцепление плоских волн в междоузельном пространстве и сферических функций внутри МТ-сфер, данное ограничение называется асимптотической проблемой метода плоских присоединенных волн. Для решения этой проблемы Андерсен, Кёллинг и Абрман в 70-х годах прошлого века предложили модификацию метода плоских присоединенных волн, ныне известную как линеаризованный метод плоских присоединенных волн, представляющий собой расширение базисных функций, добавляющее необходимую для решения асимптотической проблемы вариационную свободу. При таком подходе базисные функции u_l дополнены их производными по энергии, при этом и сами функции, и их производные получаются при фиксированных энергетических параметрах E_l . Исходное представление радиальных базисных функций теперь заменено на разложение в ряд вблизи этих значений, ограниченное первым порядком

$$u_l(E) = u_l(E_l) + (E - E_l) \frac{\partial}{\partial E_l} u_l. \quad (2.24)$$

Таким образом, метод линеаризованных плоских присоединенных волн дает ошибку квадратичную по разности энергий, которая, при расчете энергетического спектра, окажется четвертого порядка. В рамках такого представления базисные функции теперь имеют следующий вид:

$$\phi_G(k, r) = \begin{cases} e^{ir(k+G)} \\ \sum_{lm} (a_{lm}^{\mu G}(k) u_l^{\mu}(r) + b_{lm}^{\mu G}(k) \frac{\partial}{\partial E_l} u_l^{\mu}(r)) Y_{lm}(r^{\mu}) \end{cases} \quad (2.25)$$

Теперь, помимо требования непрерывности на границе МТ-сфер базисных волновых функций, требуется непрерывность и их производных по энергии. Таким образом задача поиска значений энергетического спектра упрощается. Когда радиальные базисные функции и их производные ортогональны, базисные функции внутри МТ-сфер образуют полностью ортогональный базис, так как сферические гармоники также ортогональны. Такой подход решает сразу ряд проблем метода плоских присоединенных волн. Благодаря большей вариационной свободе становится возможным определение энергетических параметров из диагонализации матрицы гамильтониана, что существенно проще и эффективнее чем перебор или введение большего числа базисных плоских волн. Большая вариационная свобода также позволяет использовать этот метод и в случае несферического МТ-потенциала. Решается и асимптотическая проблема: становится возможным сцепление волновых функций на границе МТ-сфер. Недостатком этого подхода является более медленная сходимость результатов. Условие непрерывности первой производной базисных функций на границе МТ-сфер более жесткое, в сравнении с ограничениями на базисные функции в обычном методе ППВ. Это приводит к увеличению числа базисных функций, необходимых для описания волновых функций. Полнопотенциальный линеаризованный метод присоединенных плоских волн дополняет выбор линеаризованного базиса с большой вариационной свободой отсутствием каких либо приближений для потенциала и зарядовой плотности как в междоузельном пространстве, так и внутри МТ-сфер. Это обобщение производится путем введения поправки для междоузельного потенциала и учета несферичности МТ-потенциала.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_G V_I^G e^{iGr} \\ \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(r) \end{cases} \quad (2.26)$$

Этот подход стал возможен благодаря развитию техник получения Кулоновского потенциала для общего вида периодического распределения плотности заряда без приближения и с добавлением в матрицу гамильтониана элементов, отвечающих деформации междоузельного и несферичности МТ потенциалов. В рамках теории функционала плотности, при проведении расчетов для периодических структур электронную плотность можно

представить в виде интеграла по зоне Бриллюэна:

$$n(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_{v, \varepsilon_v(k) < E_F} |\psi_v(k, r)|^2 d^3k \quad (2.27)$$

Где V_{BZ} - объем зоны, v - индекс, а E_F - энергия Ферми. В рамках полнопотенциального линейаризованного метода ППВ волновые функции представляются в виде линейной комбинации присоединенных плоских волн:

$$\psi_v(k, r) = \sum_G c_v^G(k) \phi_G(k, r) \quad (2.28)$$

Внутри МТ-сфер эти волновые функции представляются в виде комбинации сферических гармоник и радиальных функций, таким образом можно записать:

$$\psi_v^\mu(k, r) = \sum_G c_v^G(k) \sum_L (a_{lm}^{\mu G}(k) u_l^\mu(r) + b_{lm}^{\mu G}(k) \frac{\partial}{\partial E_l} u_l^\mu(r)) Y_{lm}(r^\mu) \quad (2.29)$$

Волновые функции в таком представлении можно выразить как суммы вкладов соответствующих значениям квантового числа l .

$$\psi_v^\mu(k, r) = \sum_l \psi_{v,l}^\mu(k, r) \quad (2.30)$$

Плотность частиц в некотором состоянии зависит от квадрата модуля волновой функции. Используя разложение волновых функций по l можно записать

$$n_v^\mu(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \sum_l |\psi_v^\mu(k, r)|^2 + \sum_{l, l'} 2(\psi_v^\mu(k, r))^* \psi_v^\mu(k, r) d^3k \quad (2.31)$$

В этом представлении присутствует член учитывающий волновые функции от значений l . Тем не менее этот компонент обращается в ноль внутри МТ-сфер в силу ортогональности сферических гармоник, что позволяет записать электронную плотность внутри МТ-сферы следующим образом

$$n_v^\mu = \sum_l n_{v,l}^\mu(r) \quad (2.32)$$

$$n_{v,l}^{\mu} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} \int_{MT^{\mu}} \left| \psi_{v,l}^{\mu}(k, r) \right|^2 d^3r d^3k \quad (2.33)$$

где компонента вклада при конкретном значении l называется “ l -подобным” зарядом.

Чтобы минимизировать ошибку в линеаризации, можно выбирать энергетические параметры таким образом чтобы они были наиболее близки к значениям энергий возбуждения. Однако, энергии $\varepsilon(k)$ зависят от k в то время как энергетические параметры - константы. Оптимальные значения можно подобрать из требования минимизации энергетическими параметрами следующего интеграла:

$$\int_{BZ} \sum_{v, \varepsilon_v(k) < E_F} (\varepsilon_v(k) - E_l^a)^2 n_{v,l}^{\mu}(k) d^3k \quad (2.34)$$

3 Результаты и обсуждение

3.1 Детали расчета

В рамках теории функционала электронной плотности линеаризованным методом присоединенных плоских волн, реализованным в пакете программ FLEUR [20], выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры В2 фазы TiNi эквиатомного состава, представляющей собой упорядоченную объемноцентрированную кубическую решетку (структура типа CsCl). Для обменно-корреляционного функционала было выбрано обобщенно-градиентное приближение в форме, предложенной Пердью-Бурке-Эрценхофом [17]. Радиусы МТ - сфер титана и никеля выбраны равными $R_{Ti,Ni} = 2 \text{ a.u.}$, а для атома водорода – $R_H = 0.8 \text{ a.u.}$, где a.u. – атомная единица длины, равная Боровскому радиусу: $R_B = 0.5291772 \text{ \AA}$. Использованный параметр обрезания плосковолнового базиса $k_{max} = 4.5 \text{ a.u.}^{-1}$ соответствовал ~ 140 базисным функциям на атом. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в 16 k-точках неприводимой части зоны Бриллюэна простой кубической структуры. Процедура самосогласования электронной плотности проводилась до достижения сходимости зарядовой плотности не хуже $0.00001 \text{ me/a.u.}^3$. Для всех рассмотренных систем была проведена оптимизация параметров их кристаллической структуры, также была проведена релаксация атомной структуры этих систем. Система считалась релаксированной, когда силы, действующие на каждый атом, не превышали $25 \text{ meV/\AA}$.

Диффузия водорода в решетке никелида титана моделировалась заданием расчетных ячеек сплава размерами $(1 \times 1 \times 1)$, $(2 \times 2 \times 2)$ и $(3 \times 3 \times 3)$ и размещением в них одного атома водорода, что соответствует его концентрациям 33,33 ат. %, 5,88 ат. % и 1,82 ат. % соответственно. Атом водорода помещался в высокосимметричных междоузлиях (октаэдрическом и тетраэдрическом) решетки TiNi, а также между ними.

3.2 Влияние водорода на атомную структуру TiNi

Перед исследованием влияния водорода необходимо провести, для получения контрольных результатов, расчет структуры чистого никелида

титана в аустенитной В2 - фазе с применением полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн.

В первую очередь проводился расчет полной энергии при заданных параметрах расчета, электронной и атомной структуры. Затем выбиралось новое значение параметра решетки и расчет проводился снова, до получения оптимизированного, т.е. соответствующего минимальной полной энергии системы, параметра решетки. В результате этих расчетов было получено значение $a = 3.0154 \text{ \AA}$, что соответствует известным экспериментальным и теоретическим данным.

Как указано в подразделе 1.3, в решетке никелида титана существуют три неэквивалентных типа высокосимметричных междоузлий:

1) Октаэдрическое "титановое" (O_{Ti}), где в качестве ближайших соседей присутствуют 4 атома титана и 2 атома никеля;

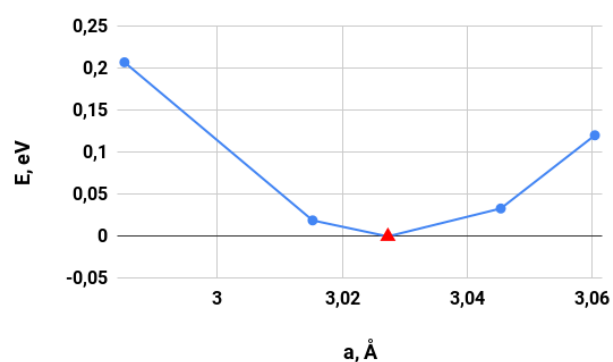
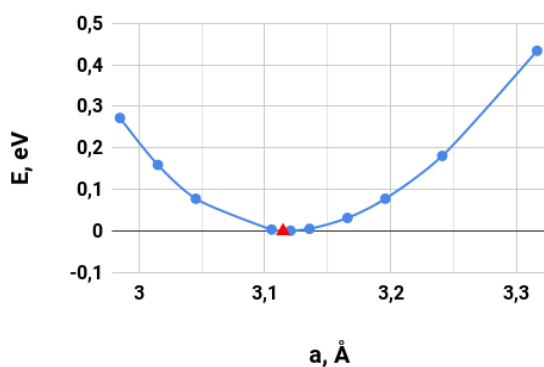
2) Тетраэдрическое междоузлие, где ближайшими соседями являются по 2 атома титана и никеля;

3) Октаэдрическое "никелевое" (O_{Ni}), ближайшие соседи 4 атома никеля и 2 атома титана.

При размещении водорода в междоузлии типа O_{Ti} и концентрации в 33.33 ат. %, после проведения оптимизации кристаллической решетки, было получено значение параметра решетки $a = 3.114 \text{ \AA}$, что больше параметра решетки для чистого TiNi на 3.27 %. Для концентрации в 5,88 ат. % получено увеличение параметра решетки на 0.38 %, что соответствует значению $a = 3.027 \text{ \AA}$. Соответствующие зависимости полной энергии от параметра решетки представлены на рисунке 3.1.

После оптимизации решетки при размещении водорода в октаэдрическом междоузлии O_{Ni} (Рисунок 3.2) получены значения $a = 3.180 \text{ \AA}$ для концентрации водорода в 33,33 ат. % и $a = 3.030 \text{ \AA}$ при концентрации в 5,88 ат. %, что соответствует увеличению параметра решетки на 5,46 % и 0,48 % относительно чистого никелида титана.

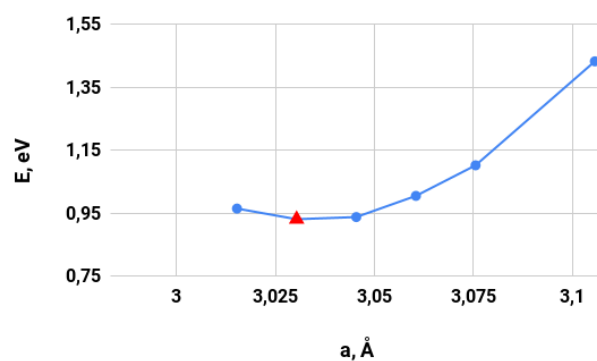
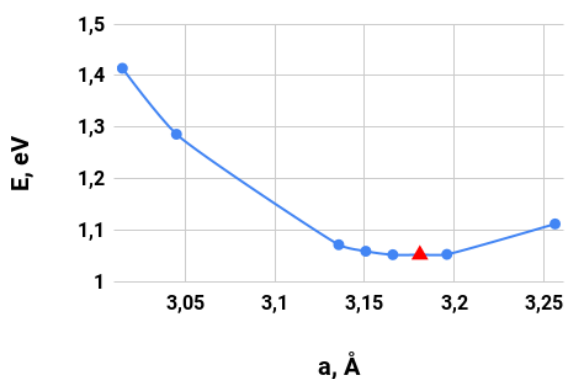
При размещении водорода в тетраэдрическом междоузлии обнаружено, что на атом в этой позиции действуют силы со стороны атомов решеткидвигающие его в направлении междоузлия O_{Ti} . Наличие этих сил связано с несимметричным расположением атомов - ближайших соседей относительно



а) Концентрация Н – 33,33 ат. %

б) Концентрация Н – 5,88 ат. %

Рисунок 3.1 – Зависимость полной энергии от параметра решетки при размещении водорода в междоузлии O_{Ti} .



а) Концентрация Н – 33,33 ат. %

б) Концентрация Н – 5,88 ат. %

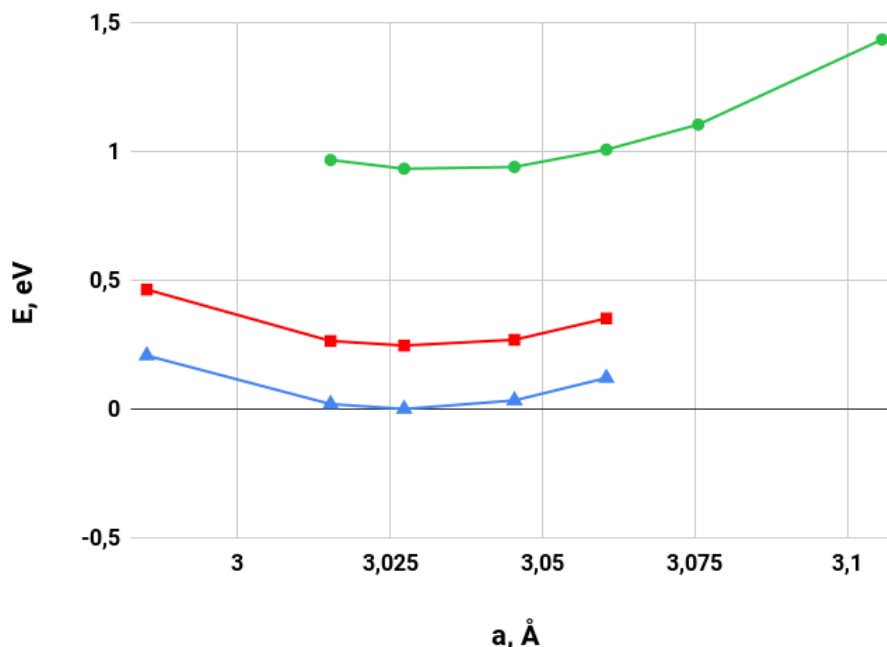
Рисунок 3.2 – Зависимость полной энергии от параметра решетки при размещении водорода в междоузлии O_{Ni} .

тетраэдрического междоузлия и поэтому, строго говоря, равновесной позицией для водорода тетраэдрическое междоузлие не является.

Видно, что заметное увеличение параметра решетки происходит только при экстремальной концентрации водорода, а при меньших значениях, в том числе соответствующих экспериментально наблюдаемым, значительного эффекта нет. Разумно предположить, что для меньших концентраций влияние водорода на параметры решетки никелида титана будет еще менее значительно.

Смещение атома водорода в "титановое" октаэдрическое междоузлие связано с тем, что при таком размещении водорода система обладает наименьшей полной энергией по сравнению с другими позициями. Сравнение полных энергии системы при различных положениях водорода в решетке

представлено на рисунке 3.3. Видно что энергия системы при водороде в тетраэдрическом междоузлии незначительно выше чем при его размещении в октаэдрическом междоузлии.



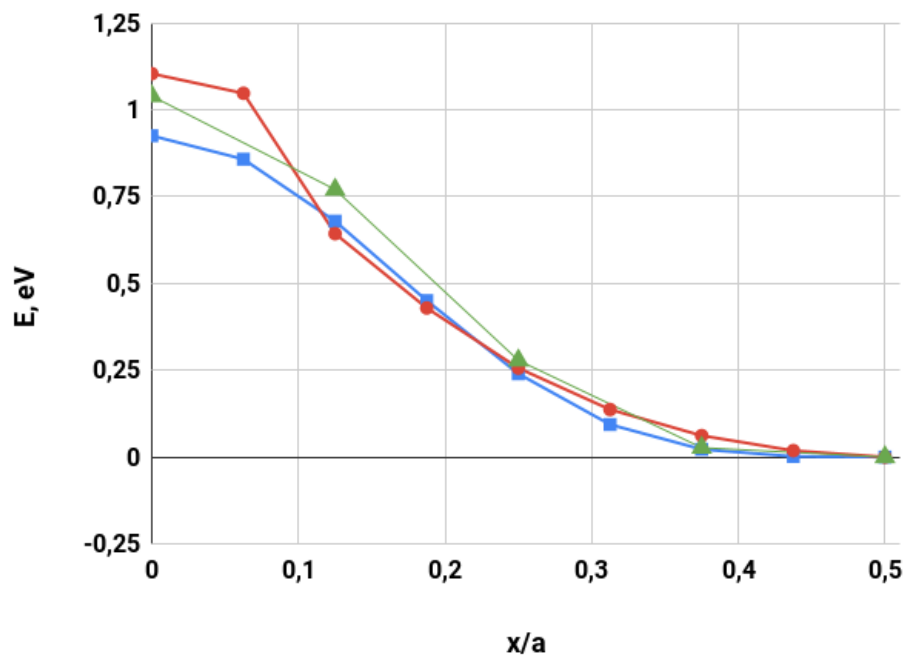
Зеленая кривая – междоузлие O_{Ni} ; красная кривая – тетраэдрическое междоузлие; синяя кривая – междоузлие O_{Ti}

Рисунок 3.3 – Зависимость полных энергий решетки никелида титана от параметра решетки при размещении водорода в различных междоузлиях и концентрации в 5,88 ат. %.

3.3 Потенциальные барьеры диффузии водорода в никелиде титана

Диффузия водорода возможна между ранее указанными междоузлиями В2 решетки никелида титана из которых, как было показано в предыдущем разделе, наиболее энергетически выгодным является титановое октаэдрическое. Расчет потенциальных барьеров диффузии проводился следующим образом: атом водорода помещался в одно из междоузлий, рассчитывалась полная энергия системы и минимизировались силы, действующие на атом. Затем атом перемещался в новую позицию и расчет проводился снова.

На рисунке 3.4 представлены зависимости полной энергии от



Красная кривая – концентрация Н в 33,33 ат. %; синяя кривая – 5,88 ат. %; зеленая кривая – 1,82 ат. % (это значение получено при неоптимизированном параметре решетки сплава).

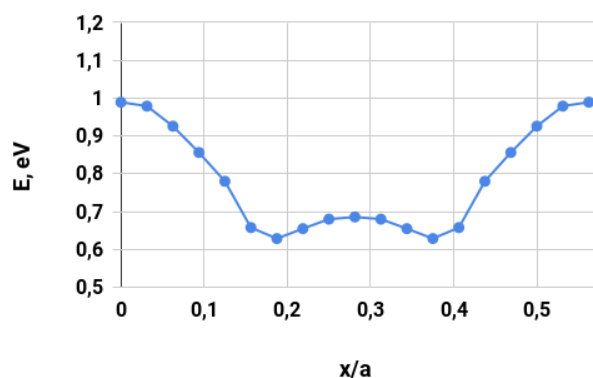
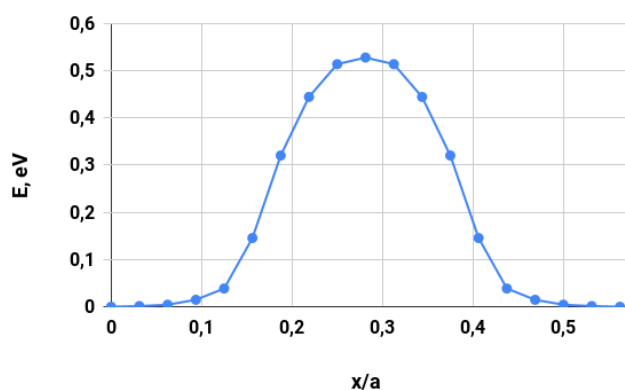
Рисунок 3.4 – Зависимость полной энергии системы от положения водорода в решетке TiNi при диффузии из O_{Ni} в O_{Ti} .

относительного положения атома водорода в решетке при различных концентрациях при смещении водорода из октаэдрического O_{Ni} междоузлия в O_{Ti} через тетраэдрическое междоузлие (все три междоузлия лежат на одной линии).

Видно, что профили потенциальных барьеров диффузии для различных концентраций водорода отличаются незначительно, не более чем на 0.16 эВ. Это говорит о локальном характере взаимодействия водорода с решеткой сплава TiNi, и о слабом взаимодействии атомов водорода между собой. Также видно, что потенциал в окрестности междоузлия O_{Ti} слабо зависит от положения атома водорода. Аппроксимация этой зависимости полиномом показала, что тепловые колебания водорода в этом междоузлии будут иметь существенно ангармонический характер.

При рассмотрении диффузии между двумя различными междоузлиями O_{Ti} по дуговой траектории был получен потенциальный барьер величиной

0,527 эВ (Рисунок 3.5, а). При диффузии из O_{Ni} междоузлия в O_{Ni} (Рисунок 3.5, б) по дуговой траектории в получены барьеры величиной в 0,36 эВ (по краям) и в 0,057 эВ (в центре). При расчете диффузии между тетраэдрическими междоузлиями (рисунок 3.6) получен потенциальный барьер величиной 0,12 эВ, что в 3 – 4 раза меньше чем при других возможных траекториях. Следовательно, можно предположить, что основным механизмом диффузии водорода в никелиде титана будет диффузия через тетраэдрические междоузлия.



а) Диффузия из O_{Ti} в O_{Ti} по дуговой траектории

б) Диффузия из O_{Ni} в O_{Ni} по дуговой траектории

Рисунок 3.5 – Зависимости полной энергии от положения водорода при различных траекториях диффузии и концентрации Н в 5,88 ат. %.

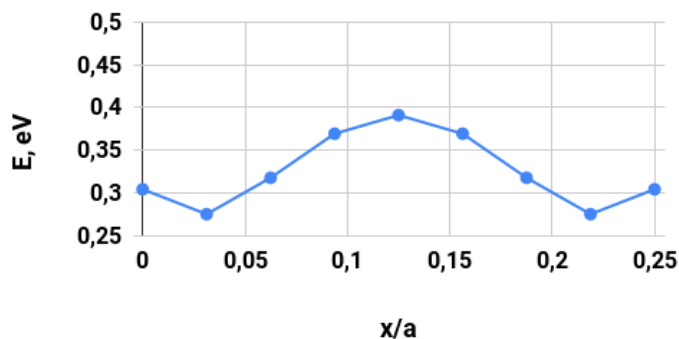


Рисунок 3.6 – Зависимость полной энергии системы от положения водорода в решетке никелида титана при диффузии из тетраэдрического в тетраэдрическое междоузлие при концентрации Н в 5,88 ат. %.

3.4 Влияние водорода на электронную структуру никелида титана

Перед исследованием влияния водорода на электронную структуру никелида титана были рассчитаны плотности электронных состояний и дисперсионные кривые $E(k)$ чистого сплава.

Дисперсионные кривые, полученные для чистого сплава хорошо согласуются с известными из литературы теоретическими данными. Зонная структура TiNi характеризуется двумя группами d - зон (Рисунок 3.7), разделенных глубоким минимумом в области около -1 эВ. Такая расщепленная d - зона является характерной особенностью электронной структуры интерметаллических соединений с B2 - структурой. Как видно из рисунка 3.8, в нижней части d - зоны наиболее выражен вклад состояний Ni, а в верхней части, наоборот, преимущественно вклад состояний Ti.

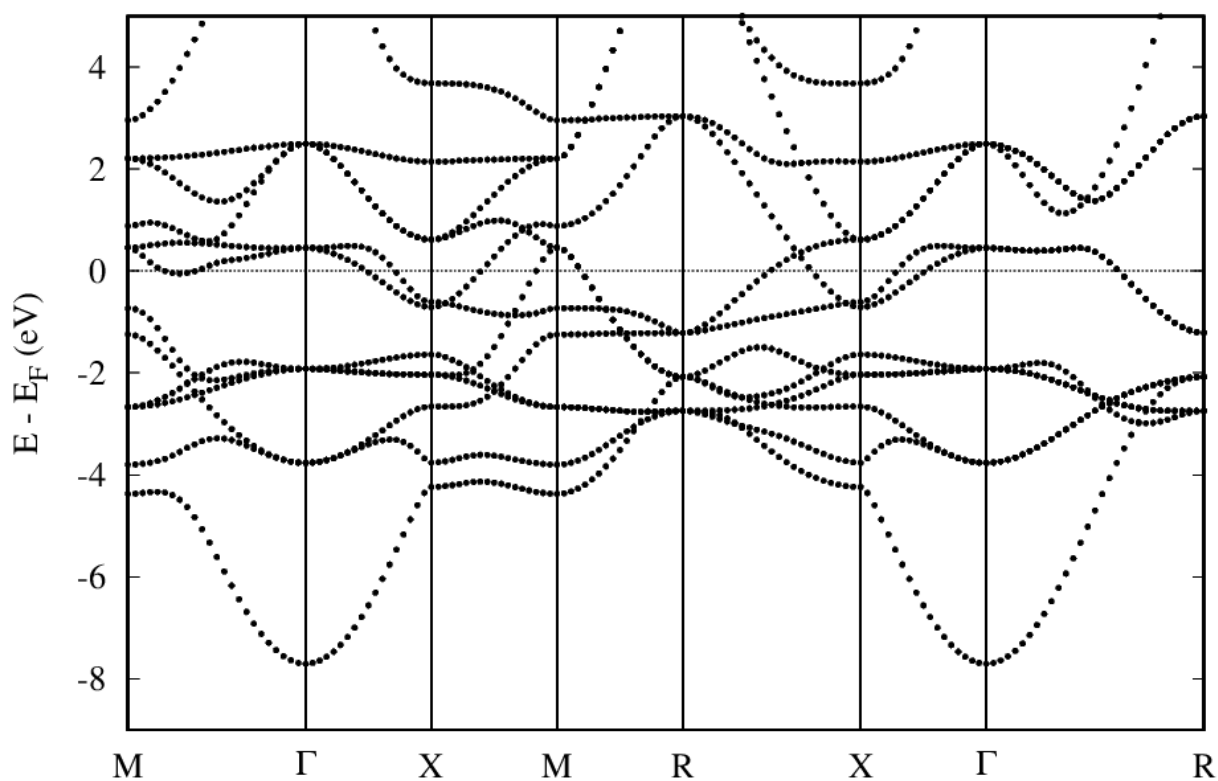
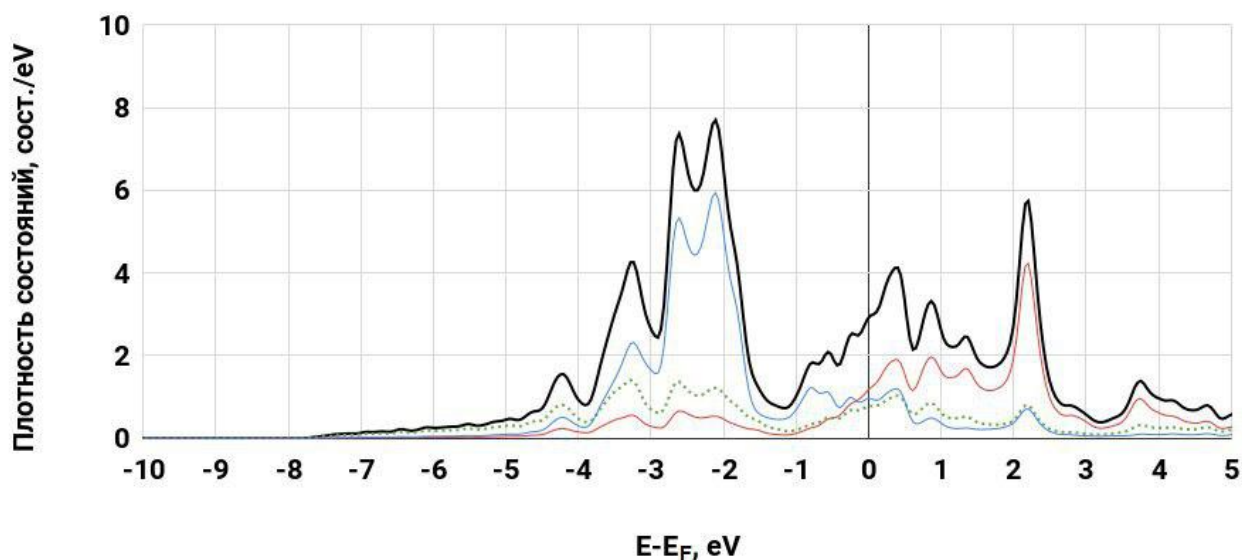


Рисунок 3.7 – Дисперсионные кривые TiNi вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна.

Как видно из рисунков 3.9 – 3.11, растворение водорода значительно модифицирует электронную структуру сплава - от дна его зоны проводимости отщепляется зона, образованная преимущественно s -состояниями. При



Красная линия – ПС в МТ-сферах Ti; синяя - Ni; пунктир - ПС вне МТ-сфер.

Рисунок 3.8 – Полная и парциальные плотности состояний (ПС) TiNi.

размещении водорода в O_{Ti} междоузлии это отщепление превышает 1.2 эВ, а при размещении в тетраэдрическом междоузлии - превышает 2 эВ. В случае размещения водорода в O_{Ni} междоузлии энергетическая щель не превышает 0.2 эВ. Значительные изменения дисперсии электронных зон наблюдаются как в занятой, так и в незанятой части зоны проводимости металла.

Из рисунков 3.12 – 3.14 видно, что электроны полосы, отщепившейся от дна зоны проводимости, локализованы главным образом в межатомной области, что свидетельствует о металлическом типе связи, осуществляемого электронами этой полосы. При размещении водорода в O_{Ti} междоузлии плоские участки дисперсионных кривых $E(k)$ в окрестности точки Г, лежащие в чистом сплаве выше уровня Ферми, опускаются по энергии за счет заполнения зон электронной плотностью водорода. В результате этого возрастает ПС сплава на уровне Ферми, а сам уровень Ферми лежит на крутом склоне ПС, что, по-видимому, следует понимать как указание на увеличение температурной неустойчивости решетки сплава. Заметим, что при размещении водорода в тетраэдрическом и в O_{Ni} междоузлиях, скорее всего, повышает устойчивость решетки сплава.

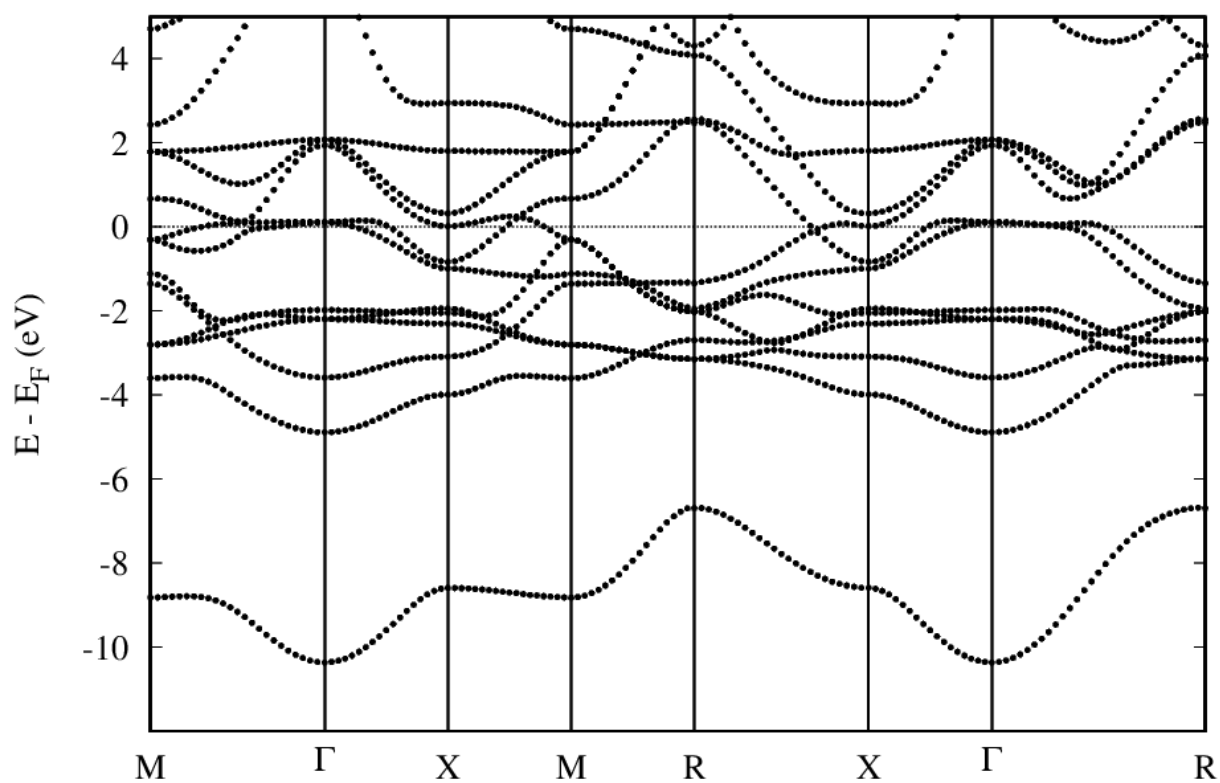


Рисунок 3.9 – Дисперсионные кривые TiNi вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна при размещении водорода в междоузлии O_{Ti} .

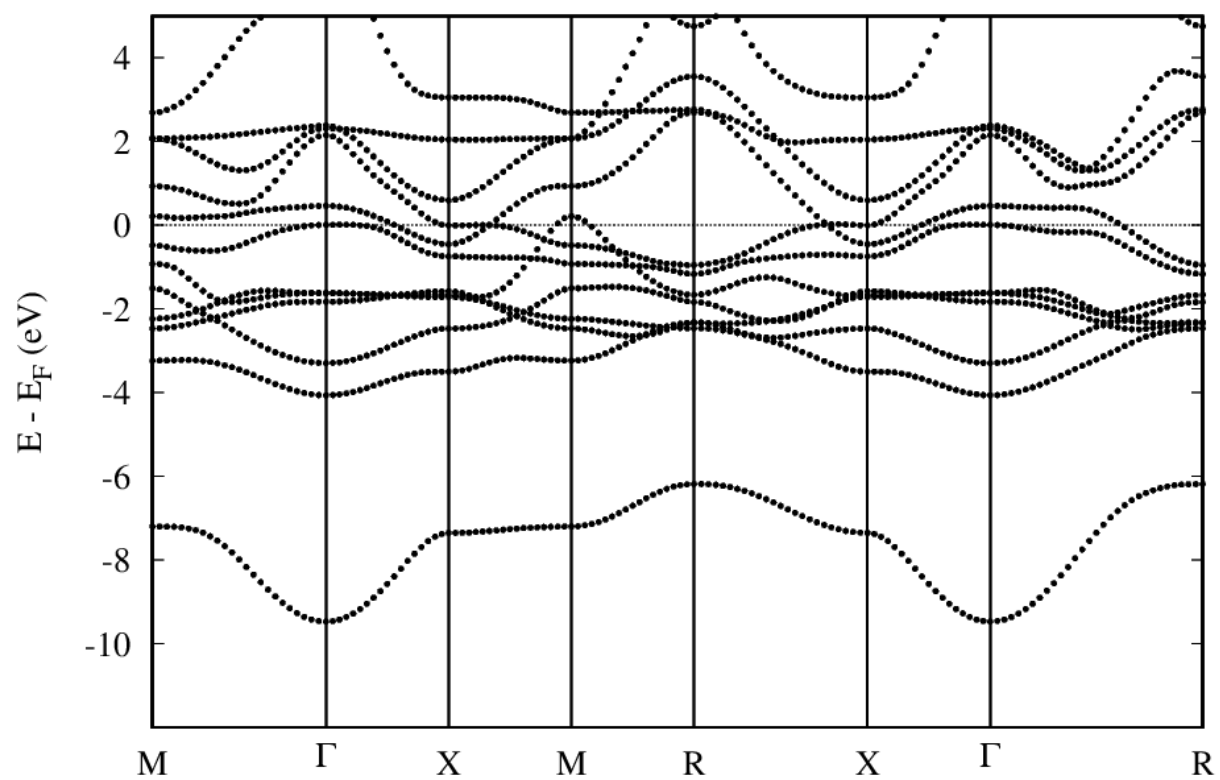


Рисунок 3.10 – Дисперсионные кривые TiNi вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна при размещении водорода в тетраэдрическом междоузлии.

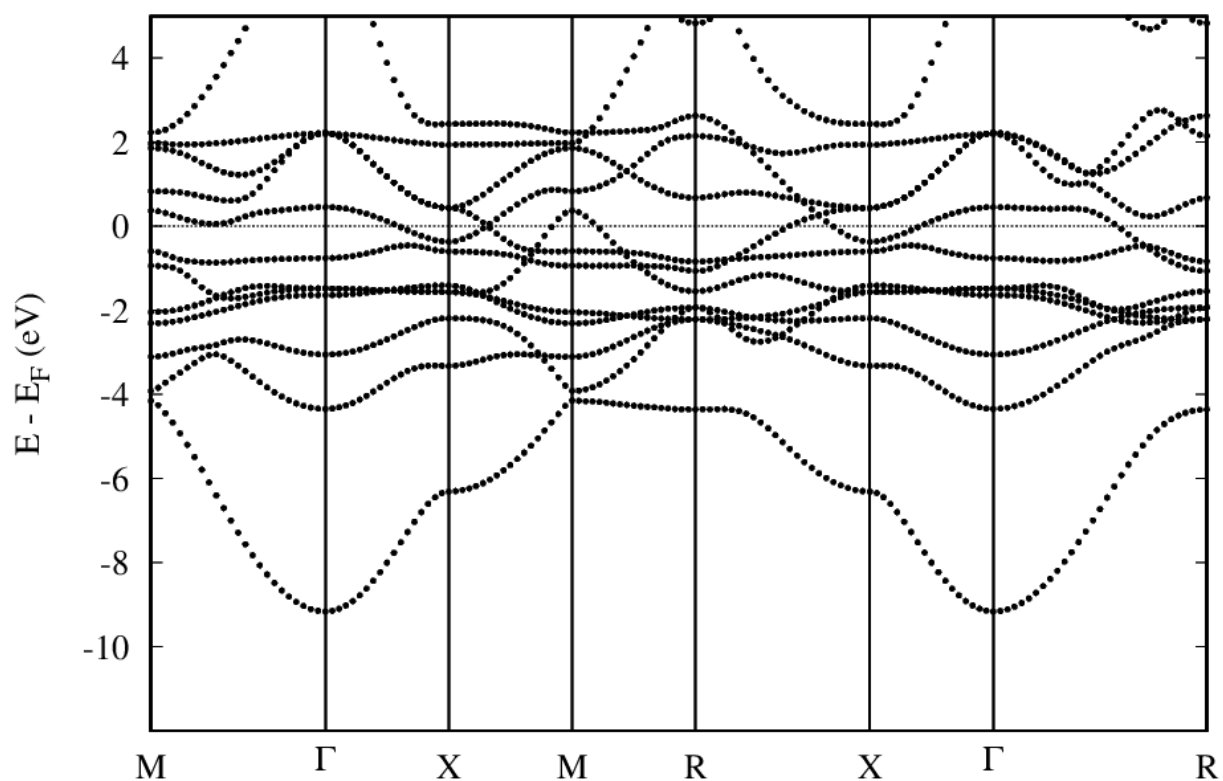
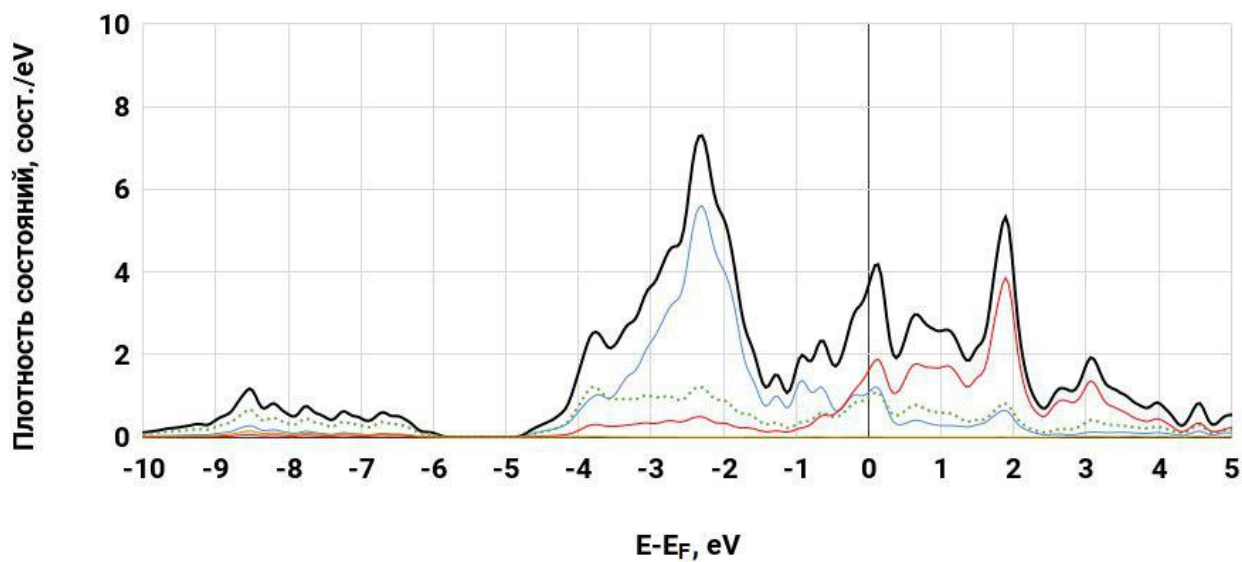
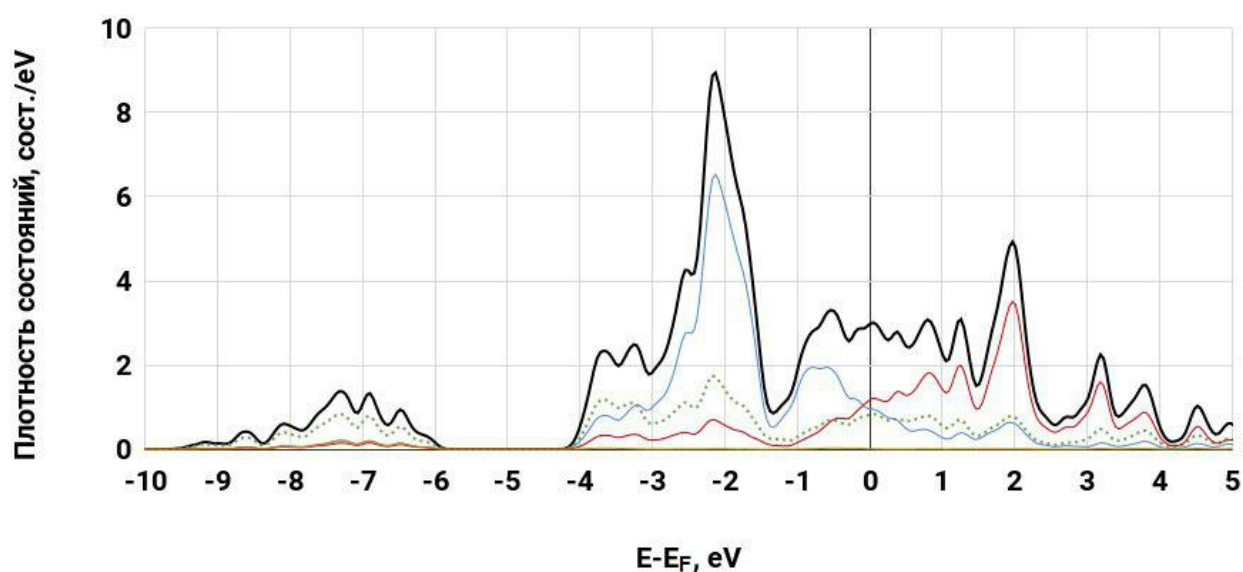


Рисунок 3.11 – Дисперсионные кривые TiNi вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна при размещении водорода в междоузлии O_{Ni} .



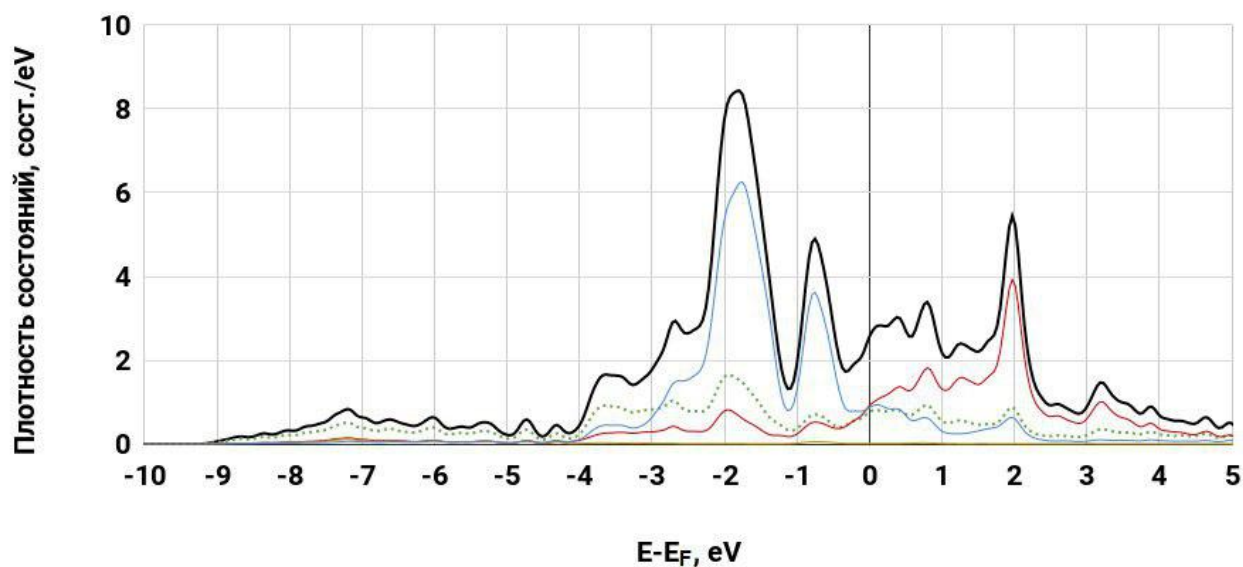
Красная линия – ПС в МТ-сферах Ti; синяя - Ni; пунктир - ПС вне МТ-сфер.

Рисунок 3.12 – Полная и парциальные плотности состояний (ПС) TiNi при H в междоузлии O_{Ti} .



Красная линия – ПС в МТ-сферах Ti; синяя - Ni; пунктир - ПС вне МТ-сфер.

Рисунок 3.13 – Полная и парциальные плотности состояний (ПС) TiNi при H в тетраэдрическом междоузлии.



Красная линия – ПС в МТ-сферах Ti; синяя - Ni; пунктир - ПС вне МТ-сфер.

Рисунок 3.14 – Полная и парциальные плотности состояний (ПС) TiNi при H в междоузлии O_{Ni} .

Заключение

Полнопотенциальным линеаризованным методом присоединенных плоских волн в рамках теории функционала электронной плотности с обобщенно-градиентным приближением Пердью-Бурка-Эрценхофа для обменно-корреляционного функционала было изучено влияние водорода на атомную и электронную структуру никелида титана. Основные выводы и результаты можно представить следующим образом:

1) Параметр решетки никелида титана значительно зависит от концентрации растворенного водорода при ее высоких значениях, но при низких значениях изменяется незначительно.

2) Наиболее энергетически выгодным для размещения водорода в решетке TiNi является октаэдрическое междоузлие с 4 атомами титана и 2 атомами никеля в качестве ближайших соседей.

3) Наиболее вероятным механизмом диффузии водорода в NiTi является диффузия через тетраэдрические междоузлия, то есть вдоль траектории O_{Ti} междоузлие – тетраэдрическое междоузлие – O_{Ti} , т.к. между позициями этого типа лежит наименьший потенциальный барьер, равный 0,12 эВ.

4) Зависимость потенциальной энергии атома водорода от его положения в октаэдрическом титановом междоузлии вблизи равновесного положения практически не зависит от координаты, из за чего колебания водорода в этом междоузлии будут иметь существенно ангармонический характер, который необходимо учитывать при расчете зависимости коэффициентов диффузии водорода от температуры.

5) Профили потенциальных барьеров диффузии для различных концентраций водорода отличаются не более чем на 0.16 эВ. Это говорит о локальном характере взаимодействия водорода с решеткой сплава TiNi, и о слабом взаимодействии атомов водорода между собой.

6) Растворение водорода приводит к отщеплению от дна зоны проводимости зоны, образованной преимущественно s - состояниями. Величина отщепления при размещении H в O_{Ti} превышает 1,2 эВ, при размещении в тетраэдрическом междоузлии – 2 эВ. Электроны этой зоны локализованы главным образом в межатомной области, что говорит о

преимущественно металлическом типе связи, осуществляемом электронами этой зоны.

7) При размещении водорода в O_{Ti} междоузлии плоские участки дисперсионных кривых $E(k)$ в окрестности точки Γ , лежащие в чистом сплаве выше уровня Ферми, опускаются по энергии за счет заполнения зон электронной плотностью водорода. В результате этого возрастает ПС сплава на уровне Ферми, а сам уровень Ферми лежит на крутом склоне ПС, что может говорить о понижении температурной устойчивости сплава.

Список использованной литературы

1. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. Э. Гюнтер [и др.]. — Томск : изд-во МИЦ, 2006. — 285 с.
2. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren. // Prog. Mater.Sci. — 2005. — Vol. 50. — P. 511–678.
3. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys / T. Duerig. [et al.]. — London : Butterworth-Heinemann Ltd., 1990. — 499 p.
4. Effects of Hydrogen on the Phases and Transition Temperatures of NiTi / A. Runciman. [et al.] // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies May 7–11. — Pacific Grove, California, USA, 2006. — P. 185–196.
5. Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys / D. Holec. [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 141–149.
6. Moitra A. The location of atomic hydrogen in NiTi alloy: A first principles study / A. Moitra, K. N. Solanki, M. Horstemeyer // Computational Materials Science. — 2011. — Vol. 50. — P. 820–823.
7. Kang D.-B. The Bonding of Interstitial Hydrogen in the NiTi Intermetallic Compound // Bull. Korean Chem. Soc. — 2006. — Vol. 27. — P. 2045–2050.
8. Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi / R. Schmidt. [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 1989. — Vol. 1. — P. 2473–2482.
9. Brauer E. Kinetics and Mechanism of Hydrogen Diffusion in Hydrides of Titanium, Zirconium and TiNi_{0.5} / E. Brauer, R. Gruner, F. Rauch // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1983. — Vol. 87. — P. 341–345.
10. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn. // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. 864–871.
11. Strange P. Relativistic Quantum Mechanics with Applications in Condensed Matter and Atomic Physics. — Cambridge : Cambridge University Press, 1998. — 612 p.

12. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham. // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140. — P. 1133–1138.
13. Dreizler R.M. Density Functional Theory / R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. — Berlin : Springer, 1990. — 271 p.
14. Gunnarsson O. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist. // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13. — P. 4274–4298.
15. Ceperley D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder. // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — P. 566–574.
16. Perdew J.P. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation / J. P. Perdew, Y. Wang. // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33. — P. 8800–8802.
17. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
18. Capelle K. A bird's-eye view of density-functional theory // *Braz. J. Phys.* — São Paulo, 2006. — Vol. 36(4). — P. 1–63.
19. Slater J.C. Wave functions in a periodic potential. // *Physical Review.* — 1937. — Vol. 51. — P. 846–851.
20. Blügel S. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method / S. Blügel, G. Bihlmayer. // *Computational Nanoscience: Do It Yourself.* — Jülich, 2006. — Vol. 31. — P. 85–130.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: Хороших Александр xad71rus@gmail.com / ID: 6672175
Проверяющий: Хороших Александр (xad71rus@gmail.com / ID: 6672175)
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

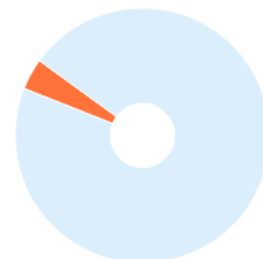
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 3
Начало загрузки: 18.06.2019 05:39:09
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла:
2019Khoroshikh_Electron_Structure_of_B2_TiNi_H
Размер текста: 1708 кБ
Символов в тексте: 51679
Слов в тексте: 6362
Число предложений: 436

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 18.06.2019 05:39:10
Длительность проверки: 00:00:23
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
4,34% 	0% 	95,66% 



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общепотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	0,57%	http://hub.sfedu.ru/media/diss/77064b00-8e5f-47ac-a898-86c2c97dccb4/%D...	http://hub.sfedu.ru	14 Сен 2018	Модуль поиска Интернет
[02]	0,99%	Адсорбция, диффузия и интеркаляция немагнитных атомов на поверхн...	http://ams.tsu.ru	02 Окт 2018	Модуль поиска Интернет
[03]	0%	Диссертация	http://csu.ru	08 Сен 2017	Модуль поиска Интернет

Еще источников: 14

Еще заимствований: 2,78%