

На правах рукописи



СЕНЬКОВСКИЙ Борис Владимирович

**Электронная энергетическая структура сплавов  
Ti-Ni и TiNi-Cu**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на *физическом факультете Санкт-Петербургского Государственного Университета.*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук, профессор, Адамчук Вера Константиновна (Санкт-Петербургский Государственный Университет)*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, профессор, Пронин Игорь Иванович (Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН),*

*доктор химических наук, профессор, Добротворский Александр Мстиславович (Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет)*

Ведущая организация: *Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ»*

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_\_\_ на заседании совета Д 212.232.33 по защите докторских и кандидатских диссертаций при *Санкт-Петербургском Государственном Университете* по адресу: 198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д. 1, конференц-зал НИИ Физики СПбГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *им. М. Горького Санкт-Петербургского Государственного Университета.*

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

И.о. учёного секретаря диссертационного совета,

*доктор физ.-мат. наук, профессор*



*Агекян В.Ф.*

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Интерметаллические сплавы на основе TiNi являются перспективными материалами с уникальными функциональными и механическими свойствами и находят широкое применение в авиакосмических технологиях, робототехнике, телекоммуникации, медицине. Уникальные свойства этих сплавов, такие как эффект памяти формы и сверхупругость, в значительной степени определяются на уровне межатомного взаимодействия, поэтому их электронная структура является предметом интенсивного изучения. Несмотря на это, в настоящее время все еще нет общей теории, объясняющей природу макроскопических свойств сплавов на основе TiNi на атомном уровне. Эти сплавы состоят из переходных металлов, особенностью которых является наличие d-электронов, демонстрирующих как локализованное, так и коллективизированное поведение. Макроскопические свойства сплавов переходных металлов, за которые во многом отвечают d-электронные оболочки, существенно зависят от атомного состава. Поэтому, изучение электронной структуры сплавов переходных металлов, в зависимости от различного атомного состава, представляет собой сложную и интересную задачу физики конденсированного состояния. В настоящей работе представлены результаты систематических экспериментальных и теоретических исследований электронной энергетической структуры (ЭЭС) занятых и свободных состояний однородных по фазовому составу сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu с различной концентрацией компонент. Полученные выводы расширяют представления об ЭЭС данных сплавов, а также открывают возможность целенаправленного поиска и создания функциональных материалов на основе этих и других сплавов переходных металлов с определенными свойствами.

**Цель диссертационной работы** заключается в установлении закономерностей формирования ЭЭС сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu, систематическом изучении влияния элементного состава на ЭЭС данных сплавов и установлении связи ЭЭС с макроскопическими свойствами сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

1. Экспериментальное исследование методами XPS и NEXAFS зависимости ЭЭС занятых и свободных состояний сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu от концентрации компонент.
2. Оценка изменения заселенности d-оболочек Ti, Ni и Cu в сплавах Ti-Ni и TiNi-Cu при изменении концентрации компонент относительно чистых металлов на основе спектров NEXAFS.
3. Теоретический расчет ЭЭС интерметаллических соединений  $Ti_{50}Ni_{50}$  и  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  из первых принципов методом FPLO и определение парциальных вкладов d-, s- и p-состояний в валентной зоне и зоне проводимости.
4. Описание изменения плотности d-состояний Ni в однородных сплавах Ti-Ni при изменении концентрации компонент в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов.

5. Установление взаимосвязи особенностей ЭЭС с макроскопическими свойствами сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu.

**Объектами исследований** служили однородные по фазовому составу сплавы  $Ti_{100-x}Ni_x$  ( $x = 45, 50, 55$  ат.%) и  $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$  ( $x = 0, 10, 25, 30, 50$  ат.%), изготовленные в Национальном исследовательском ядерном университете "МИФИ" (Москва) методом спиннингования расплава, а также чистые металлы – Ni, Cu и Ti. Большинство сплавов были получены в исходно аморфном состоянии, и после последующей кристаллизации обладали способностью к термоупругим мартенситным превращениям.

**Научная новизна.** Большинство результатов в работе получено впервые. Ниже перечислены наиболее важные из них. В работе впервые:

1. Показано, что при образовании интерметаллического соединения TiNi происходит внутриатомное перераспределение *sp*- и *d*-электронов: уменьшение заселенности *d*-оболочки Ti по сравнению с чистым металлом компенсируется увеличением числа *p*-электронов Ti.

2. Обнаружено энергетическое смещение в сторону больших энергий связи и сужение плотности занятых *d*-состояний Ni в сплавах Ti-Ni при уменьшении концентрации Ni. Дано объяснение наблюдаемой тенденции в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов. Установлено, что среди сплавов Ti-Ni заселенность *d*-оболочки Ti имеет наименьшее значение в сплаве эквиатомного состава.

3. Проведена количественная оценка изменения заселенности *d*-оболочек Ti, Ni и Cu при изменении концентрации компонент в сплавах Ti-Ni и TiNi-Cu относительно чистых металлов. Показано, что в исследуемых сплавах *d*-оболочка Ti крайне чувствительна к изменению атомного состава. Установлено, что сплав TiNi эквиатомного состава имеет наименее заселенную *d*-оболочку Ti среди сплавов Ti-Ni.

4. Показано, что при увеличении концентрации Cu в сплавах TiNi-Cu заселенность *d*-оболочки Ti монотонно увеличивается, тогда как количество *d*-электронов Ni и Cu остается неизменным. Увеличение заселенности *d*-оболочки Ti сопоставлено с увеличением прочности межатомной связи и падением температур мартенситного перехода в сплавах TiNi-Cu при замещении Ni атомами Cu.

**Практическая значимость.** Результаты диссертационной работы расширяют представления об электронной энергетической структуре перспективных технологических материалов – сплавов с эффектом памяти формы Ti-Ni и TiNi-Cu. В работе показано, что в сплавах Ti-Ni и TiNi-Cu *d*-электроны Ti ввиду относительно делокализованного поведения дают существенный вклад в межатомную связь и крайне чувствительны к изменению ближайшего атомного окружения. Обнаружено, что увеличение заселенности *d*-оболочки Ti коррелирует с увеличением упругих постоянных в сплавах TiNi-Cu при увеличении концентрации Cu. Увеличение упругих постоянных и уменьшение температур мартенситных переходов в фазу B19' в однородных сплавах Ti-Ni при

отклонении состава от эквиатомного в сторону большей концентрации Ni и в сплавах TiNi-Cu при замещении Ni атомами Cu объясняется заполнением связывающих d-состояний Ti, формирующих прочные межатомные связи Ti-Ti. Показано, что сплав TiNi эквиатомного состава уникален в том смысле, что имеет наименее заселенную d-оболочку Ti, это свидетельствует об относительно металлическом характере межатомной связи и объясняет высокую пластичность интерметаллического соединения TiNi. Доминирующий вклад d-состояний Ti в окрестности уровня Ферми в сплавах TiNi-Cu свидетельствует о том, что именно d-электроны Ti играют решающую роль в электронных свойствах данных сплавов. Выводы работы важны для более глубокого понимания механизмов межатомного взаимодействия в интерметаллических соединениях и сплавах переходных металлов, что необходимо для рационального поиска и создания новых материалов с заданными физико-химическими, механическими и другими свойствами.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. При переходе от чистых металлов к сплаву TiNi происходит перераспределение электронной плотности свободных и занятых d-состояний Ni и Ti. Относительно чистого Ni в сплаве TiNi d-зона Ni локализована в узком энергетическом интервале и смещена в сторону больших энергий связи, часть d-состояний Ni располагается выше уровня Ферми, и заселенность d-зоны Ni незначительно уменьшается ( $\approx 0.1$  эл./атом). Относительно чистого Ti в сплаве TiNi часть d-состояний Ti располагается в энергетической области локализации d-состояний Ni, а часть оказывается в зоне проводимости, что приводит к уменьшению заселенности d-оболочки Ti. Уменьшение числа d-электронов Ti компенсируется заполнением p-состояний Ti.

2. В сплавах Ti-Ni по мере уменьшения атомной концентрации Ni происходит сужение d-зоны Ni и её смещение в сторону больших энергий связи.

3. Сплав TiNi эквиатомного состава имеет наименее заселенную d-оболочку Ti. Изменение концентрации компонент в пределах 5 ат.% в однородных сплавах Ti-Ni не влияет на заселенность d-оболочки Ni, тогда как заселенность d-оболочки Ti увеличивается.

4. В сплавах TiNi-Cu по мере увеличения концентрации Cu плотность d-состояний Ni в окрестности уровня Ферми уменьшается, заселенность d-оболочки Ti монотонно увеличивается, а заселенность d-оболочек Ni и Cu не меняется.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская конференция “Научная Сессия НИЯУ МИФИ - 2010” (Москва, 2010), First German-Russian Interdisciplinary Workshop on the Structure and Dynamics of Matter (Berlin, 2010), Всероссийская конференция “Научная Сессия НИЯУ МИФИ - 2012” (Москва, 2012), 9<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012 (Saint-Petersburg, 2012), 2<sup>nd</sup> International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale” (Sochi, 2012).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах [A1, A2, A3] и 4 тезиса докладов [A4, A5, A6, A7].

**Личный вклад автора** Постановка задач исследования и их интерпретация проведена автором совместно с научным руководителем проф. В. К. Адамчук и соавторами опубликованных работ. Объекты исследования были изготовлены к.ф.-м.н. А. В. Шеляковым на кафедре №70 (физики твердого тела и наносистем) Национального исследовательского ядерного университета "МИФИ". Теоретический расчет методом FPLO проводился А. Г. Чикиной совместно с автором при использовании программного обеспечения Технического университета Дрездена (Германия). Расчеты методом модельных гамильтонианов были выполнены проф. В. М. Уздиным и проанализированы совместно с автором. Экспериментальные данные, представленные в работе, получены, обработаны и проанализированы автором лично. Автору принадлежит решающий вклад в написание научных статей, тезисов докладов и их подготовку к публикации.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы (119 наименований). Работа изложена на 125 страницах, содержит 4 таблицы и 46 рисунков.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** приводится анализ существующих экспериментальных и теоретических исследований по электронной структуре и физическим свойствам сплавов и интерметаллических соединений на основе переходных металлов, в том числе сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu. На основании анализа литературных данных сформулированы направления исследований, которым посвящены следующие главы диссертационной работы.

**Во второй главе** приводится описание объектов исследования, экспериментальных и теоретических методов исследования, используемых в работе.

В качестве объектов исследования были выбраны интерметаллическое соединение TiNi, однородные по фазовому составу образцы сплавов Ti-Ni с отклонением от стехиометрии в сторону большей концентрации Ni ( $\text{Ti}_{45}\text{Ni}_{55}$  ат. %) и большей концентрации Ti ( $\text{Ti}_{55}\text{Ni}_{45}$  ат. %), а также тройные сплавы системы  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 10, 25, 30, 50$  ат. %). В качестве эталонных образцов использовались чистые (99.99 ат. %) металлы Ti, Ni и Cu. Однородные по фазовому составу образцы сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu были изготовлены в виде тонких лент методом спиннингования расплава. В данном методе важным варьируемым технологическим параметром является скорость охлаждения расплава, что позволяет формировать различное исходное состоя-

ние сплавов: аморфное или поликристаллическое. Исходно аморфные образцы получались при скорости охлаждения расплава порядка  $10^6$  К/с. Аморфные сплавы после кристаллизации обладали способностью к термоупругим мартенситным превращениям, что проверялось с помощью калориметрического анализа. Фазовый состав образцов определялся с помощью рентгеноструктурного анализа. Образцы сплавов Ti-Ni и TiNi-Cu были в поликристаллическом и аморфном состоянии, образцы  $Ti_{55}Ni_{45}$  и  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$  были аморфными. Это вызвано тем, что растворимость Ti в кристаллической решетке TiNi практически отсутствует, Cu также имеет предел растворимости в структуре TiNi (до 25 ат.%). Закалка сплава  $Ti_{45}Ni_{55}$  обеспечила однородность состава, избыток Ni относительно эквиатомного состава был растворен в подрешетке Ti.

Для получения информации об электронной энергетической структуре заполненных электронных состояний валентной зоны и остовных уровней в сплавах Ti-Ni и TiNi-Cu, а также в чистых металлах – Ti, Ni и Cu, использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Для получения информации об электронной энергетической структуре свободных состояний образцов использовалась спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS). Спектры XPS и NEXAFS были измерены на электронном накопительном кольце BESSY II (Берлин) в Российско-Германской лаборатории. Подготовка чистых поверхностей образцов проводилась механическим способом *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума при помощи алмазного надфиля или щеточки из вольфрамовой проволоки. Чистота поверхности образцов контролировалась по интенсивности линий O 1s и C 1s в обзорном спектре XPS. Элементный состав поверхностного слоя образцов проверялся с помощью XPS внутренних уровней [A4, A3]. Спектры NEXAFS были нормированы на поток фотонов в канале вывода синхротронного излучения по реперному спектру поглощения золота. Воспроизводимость результатов проверялась путем неоднократного измерения спектров XPS и NEXAFS на различных образцах одного атомного состава. Давление в исследовательской камере в процессе эксперимента было не выше  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Во второй главе также приводится описание теоретических методов, используемых в данной работе. Метод модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов позволяет понять закономерности формирования электронной энергетической структуры сплавов Ti-Ni. Электронная энергетическая структура стехиометрических сплавов  $Ti_{50}Ni_{50}$  и  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  была рассчитана из первых принципов с помощью полнопотенциального метода локализованных орбиталей (FPLO), основанного на теории функционала плотности с учетом скалярно-релятивистских эффектов. В качестве начального приближения в методе FPLO используется базис из локализованных атомных орбиталей, центрированных на атомах в элементарной ячейке, что, в конечном итоге, позволяет разделить парциальные вклады в плотность электронных состояний (ПЭС). Для обменно-корреляционного потенциала использовалось

приближение локальной спиновой плотности (LSDA). Расчет был выполнен с помощью программного обеспечения FPLO 9.09 в Техническом Университете Дрездена (Германия).

**Третья глава** посвящена рассмотрению электронной энергетической структуры бинарного эквиатомного сплава TiNi.

В первой части главы представлены экспериментальные результаты сравнительного исследования свободных и занятых состояний чистых металлов (Ti и Ni) и сплава TiNi. На рис. 1 (а) в спектрах XPS валентной зоны Ni и сплава TiNi отмечено положение двух особенностей – главного максимума, отражающего энергетическое положение плотности занятых 3d-состояний Ni, и сателлита, присутствие которого связано с эффектом конечных состояний. Спектры NEXAFS L-краев Ni и Ti, показанные на рис. 1 (б, в), отражают соответствующие плотности свободных d-состояний. Для количественного сравнения спектры NEXAFS приведены в соответствии друг с другом по интенсивности нормировочного окна протяженностью 50 eV, начинающегося после 50 eV за L<sub>3</sub>-краем поглощения. Это обеспечивает нормировку по концентрации атомов, участвующих в процессе поглощения рентгеновского излучения. Перераспределение d-состояний Ni при переходе от чистого Ni к сплаву TiNi, по данным XPS и NEXAFS, схематически представлено на рис. 1 (г). На данном рисунке видно, что по сравнению с чистым Ni электронная плотность свободных d-состояний Ni в сплаве TiNi смещена относительно уровня Ферми в сторону меньших энергий связи, а электронная плотность занятых d-состояний Ni – в сторону больших энергий связи, это приводит к понижению плотности d-состояний Ni на уровне Ферми. Кроме того, в сплаве TiNi энергетическое распределение плотности занятых d-состояний Ni становится более узким, а свободных d-состояний Ni – более широким. Сужение d-зоны Ni свидетельствует о большей локализации d-электронов Ni в сплаве TiNi по сравнению с чистым металлом. Это объясняет смещение сателлита Ni при образовании сплава TiNi в сторону больших энергий связи, так как в локализованной d-зоне кулоновское взаимодействие d-дырок в конечном состоянии Ni с конфигурацией d<sup>8</sup> (отвечающей сателлиту) сильнее. Спектроскопия NEXAFS для сплава TiNi была применена впервые и позволила оценить заселенность d-оболочек Ti и Ni. По изменению интегральной интенсивности L-краев поглощения были рассчитаны изменения заселенности d-оболочек Ti и Ni при образовании сплава TiNi согласно формуле [A2]:

$$\Delta n_{3d} = -\Delta I \cdot M_{2p-continuum} / M_{2p-3d}. \quad (1)$$

Здесь  $n_{3d}$  – число свободных d-состояний,  $I$  – нормированная интегральная интенсивность L-краев поглощения,  $M_{2p-3d}$  и  $M_{2p-continuum}$  – дипольные матричные элементы перехода электронов из состояний 2p в свободные 3d и из 2p в континуум, соответственно. Результаты показали, что относительно чистых металлов в сплаве TiNi заселенность d-оболочки Ni меньше на  $\approx 0.1$  эл./атом, а заселенность d-оболочки Ti меньше на  $\approx 0.8$  эл./атом. Химические сдвиги



2p-уровней как Ti, так и Ni в сплаве TiNi были найдены равными +0.4 eV, что означает отсутствие значительного переноса заряда между Ti и Ni. Поэтому уменьшение заселенности d-оболочки Ti связано с внутриатомным перераспределением электронной плотности между d- и sp-состояниями Ti при переходе от чистого Ti к сплаву TiNi. Это заключение было подтверждено теоретическим расчетом ЭЭС методом FPLO.

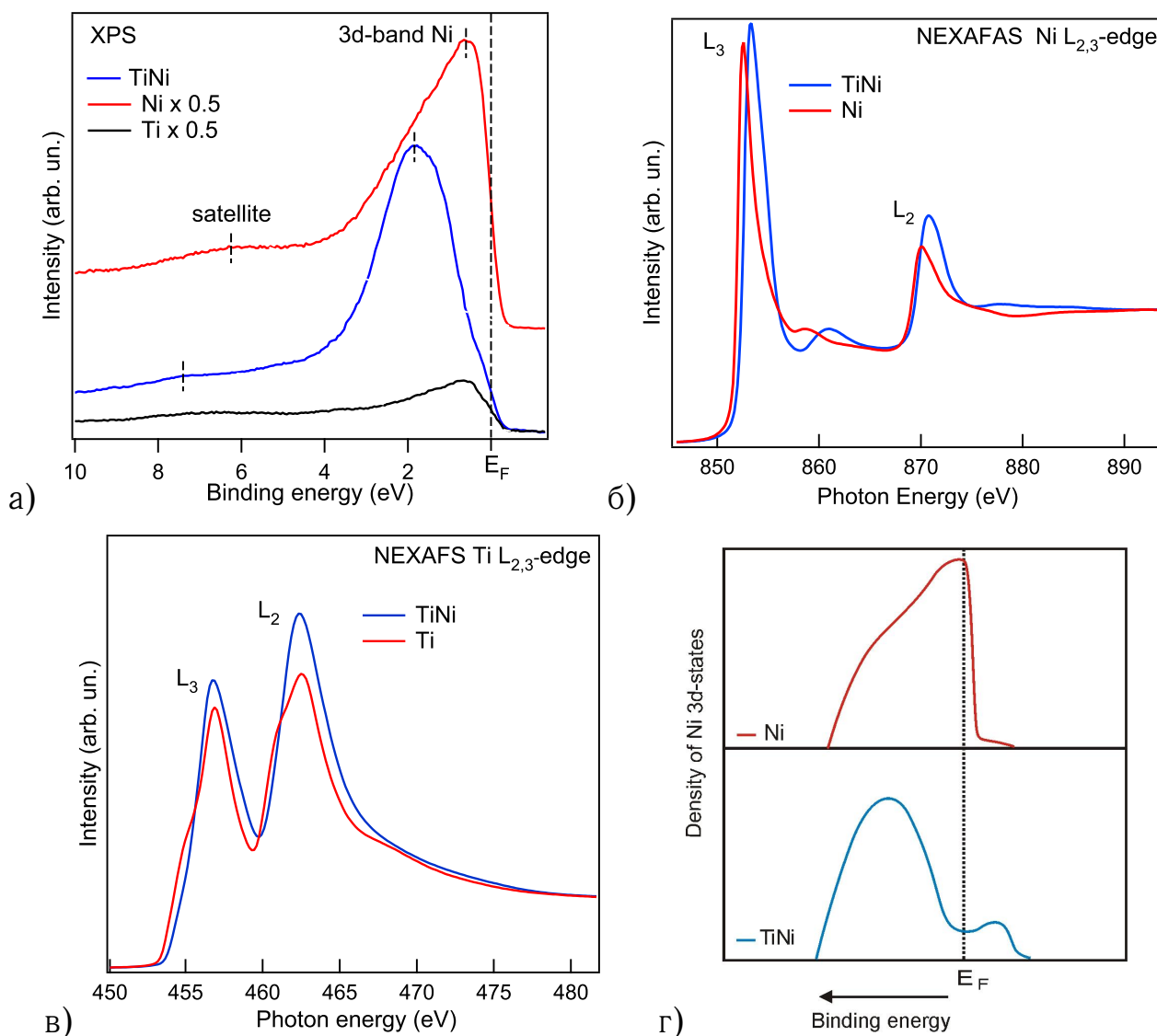


Рис. 1. Спектры XPS валентной зоны при  $h\nu = 600$  eV (а), NEXAFS спектры L-краев поглощения (б, в) сплава TiNi и чистых металлов (Ni и Ti), схема энергетического перераспределения плотности d-состояний Ni при переходе от чистого Ni к сплаву TiNi.

На рис. 2 (а) представлены парциальные ПЭС для сплава TiNi в B2-фазе, рассчитанные методом FPLO. Для сравнения расчета со слабо структурированным фотоэлектронным спектром для сплава TiNi приведены теоретический спектр (построенный на основе расчета) и спектр XPS валентной зоны. Некоторое отличие расчета от эксперимента можно объяснить тем, что в методе XPS измеряется энергетическая разница между начальным и конечным состоянием системы, а не начальное состояние. Кроме того, нужно иметь ввиду,

что расчет показывает ЭЭС идеального объекта при 0 °К.

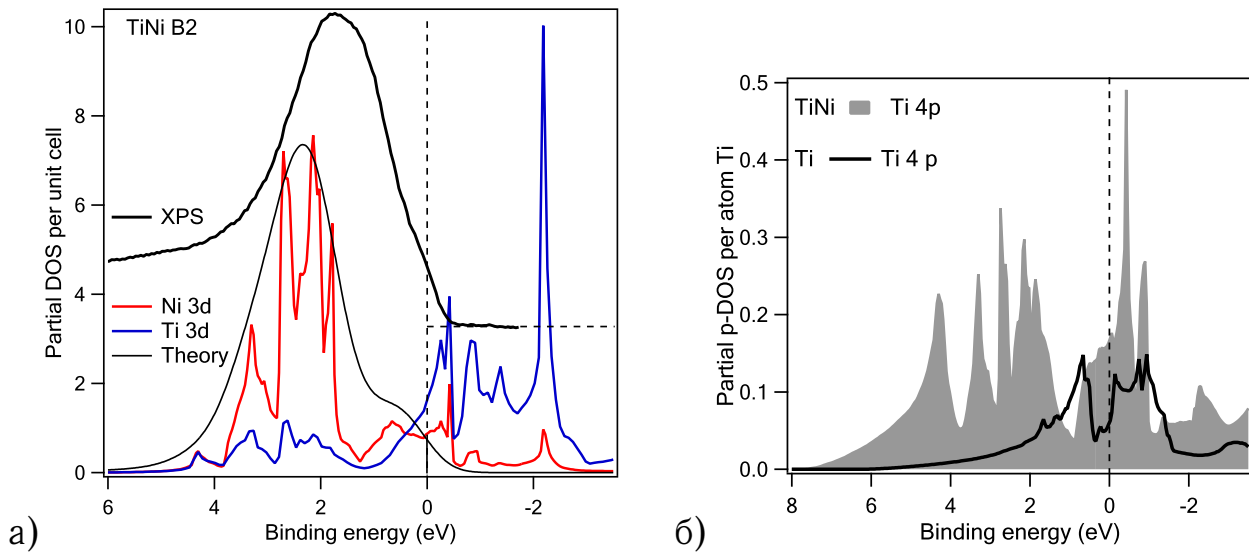


Рис. 2. (а) Парциальные ПЭС для сплава TiNi, теоретический спектр и спектр XPS. (б) Парциальные 4p-ПЭС Ti для чистого Ti и сплава TiNi.

В сплаве TiNi d-ПЭС Ti имеет двойную структуру: небольшая часть d-состояний Ti находится в области локализации d-зоны Ni, тогда как большая часть d-состояний Ti располагается в окрестности и выше уровня Ферми. Такое “раздвоение” d-ПЭС Ti приводит к уменьшению заселенности d-оболочки Ti в сплаве TiNi по сравнению с чистым Ti согласно расчету примерно на 0.5 эл./атом. При этом, переноса заряда между атомами Ti и Ni не происходит, и уменьшение заселенности d-оболочки Ti компенсируется увеличением числа p-электронов Ti на 0.5 эл./атом. На рис. 2 (б) представлены p-ПЭС Ti в чистом металле и сплаве TiNi. Видно, что в сплаве TiNi на один атом Ti приходится больше p-электронов. Таким образом, расчет подтверждает экспериментальные данные, свидетельствующие о внутриатомном перераспределении электронной плотности при образовании сплава TiNi.

Схема перераспределения d-состояний Ni, полученная экспериментально (рис. 1 (г)), согласуется с представленным расчетом. Ковалентное взаимодействие d-состояний Ni с d-состояниями Ti приводит к тому, что, несмотря на смещение основной части d-ПЭС Ni в сторону больших энергий связи, часть d-состояний Ni оказывается в области, где доминируют d-состояния Ti – в окрестности и выше уровня Ферми. Последнее приводит к тому, что заселенность d-оболочки Ni при переходе от чистого Ni к сплаву TiNi меняется незначительно — согласно расчетам менее, чем на 0.1 эл./атом. В отличие от расчета, метод NEXAFS дает непосредственное подтверждение уменьшения заселенности d-оболочки Ni в сплаве TiNi относительно чистого Ni. Таким образом, можно говорить о незначительном уменьшении числа d-электронов Ni при переходе от чистого металла к сплаву TiNi ( $\approx 0.1$  эл./атом).

Расчет ЭЭС сплава TiNi в B19'-фазе показал, что при мартенситном превращении в сплаве TiNi происходит перераспределение ПЭС: расщепление пи-

ков d-зоны Ni, уменьшение вклада d-состояний Ni и Ti в окрестности уровня Ферми. Кроме того, расчет показал отсутствие перераспределения электронной плотности между sp- и d-состояниями при мартенситном превращении, что согласуется с данными NEXAFS. При использовании дипольного синхротронного излучения не удалось однозначно определить изменения ЭЭС при мартенситном превращении методом XPS [A1]. Это объясняется чувствительностью XPS к поверхности, а не к объему образца, и неидеальностью объекта исследований.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований электронной энергетической структуры сплавов Ti-Ni разного атомного состава.

В первой части главы обсуждается ЭЭС сплавов Ti-Ni на основе данных XPS. По спектрам XPS на рис. 3 видно, что в сплавах Ti-Ni d-зона Ni становится уже и смещается в сторону больших энергий связи по мере уменьшения атомной концентрации Ni. Положение центроида (центра тяжести) d-зоны Ni в ряду Ni-Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub>-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>-Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> составляет 1.4–1.7–1.8–1.95 eV. Положение сателлита при этом меняется немонотонно с изменением концентрации компонент.

Для нестехиометрических сплавов Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub> и Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> сложно задать элементарную ячейку, поэтому вместо метода FPLO для теоретического описания эволюции ЭЭС d-зоны Ni в сплавах Ti-Ni при изменении концентрации компонент в работе применяется метод модельных гамильтонианов, описанный во второй части данной главы.

В теоретической модели полагалось, что сплавы Ti-Ni с разной концентрацией компонент находятся в B2-фазе, и параметр переходов d-электронов Ni с атома на атом, определяющий положение и ширину d-зоны Ni, зависит от ближайшего атомного окружения, то есть от атомной концентрации компонент. Расчеты показывают, что при уменьшении концентрации Ni в сплаве Ti-Ni d-зона Ni сужается и смещается относительно уровня Ферми в сторону больших энергий связи, что явно коррелирует с экспериментальными данными XPS.

В третьей части главы приводятся экспериментальные данные по сплавам Ti-Ni, полученные с помощью метода NEXAFS [A2, A6]. На рис. 4 показаны спектры NEXAFS L-краев Ti и Ni для исследуемых сплавов Ti-Ni и чистых металлов. Спектры NEXAFS L-краев Ni для сплавов Ti-Ni не отличаются друг от друга ни по структуре, ни по нормированной интенсивности. Это говорит о том, что изменение концентрации Ni в пределах 5 ат.% в сплавах Ti-Ni не приводит к заметному (в рамках чувствительности метода NEXAFS) перераспределению d-электронной плотности и не влияет на заселенность d-оболочки Ni. С L-краем поглощения Ti дело обстоит иначе. Наиболее интенсивная L-полоса Ti наблюдается в спектре сплава Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. При отклонении состава сплавов Ti-Ni от эквиатомного как в сторону увеличения концентрации Ti (Ti<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub>), так и в сторону ее уменьшения (Ti<sub>45</sub>Ni<sub>55</sub>), интенсивность L-полосы Ti уменьшается, следовательно, заселенность d-оболочки Ti увеличивается.

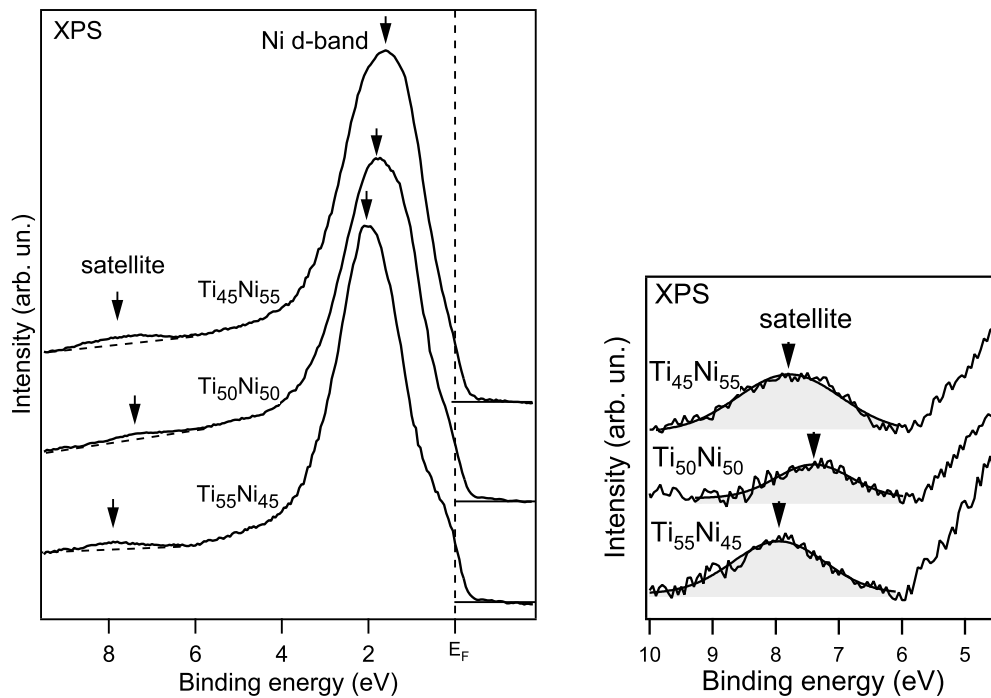


Рис. 3. Спектры XPS валентной зоны (а) и сателлита (б) сплавов Ti-Ni.

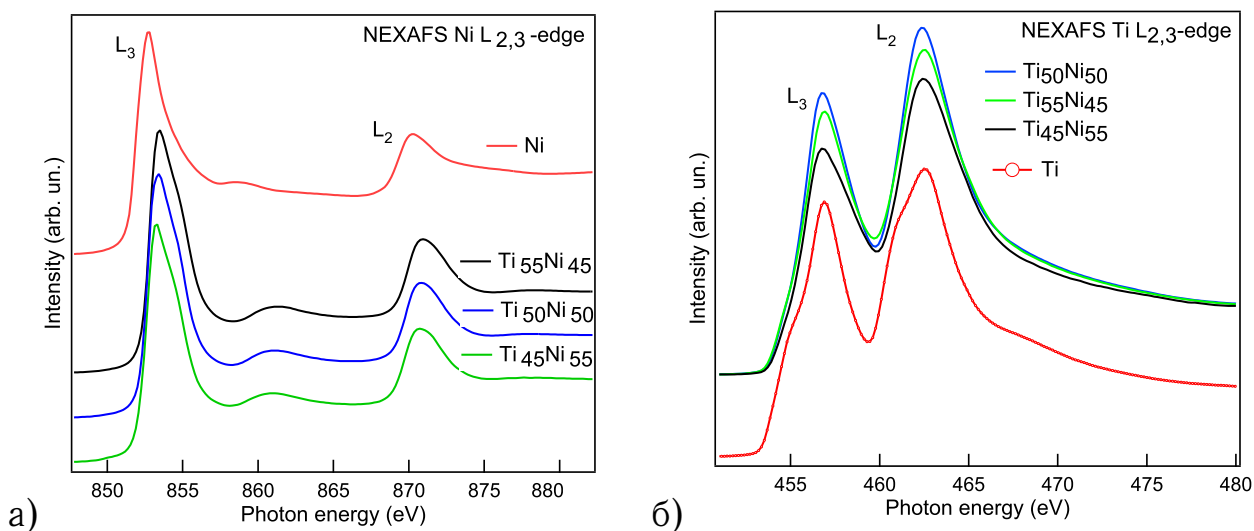


Рис. 4. Спектры NEXAFS L-краев поглощения Ni (а) и Ti (б) чистых металлов и сплавов Ti-Ni.

По сравнению с  $Ti_{50}Ni_{50}$ , согласно выражению (1), в сплаве  $Ti_{55}Ni_{45}$  заселенность d-оболочки Ti больше на  $\approx 0.3$  эл./атом, а в сплаве  $Ti_{45}Ni_{55}$  – на  $\approx 1$  эл./атом. Таким образом, d-оболочка Ti является крайне чувствительной к изменениям ближайшего атомного окружения. Кроме того, сплав эквиатомного состава  $Ti_{50}Ni_{50}$  уникален, так как имеет наименее заселенную d-оболочку Ti, а значит, наибольшее количество коллективизированных sp-электронов, что свидетельствует о большой металлической составляющей в химической связи и объясняет высокую пластичность интерметаллического соединения TiNi, наблюдаемую на практике. Это также может быть причиной того, что в сплаве  $Ti_{50}Ni_{50}$  сателлит в спектре XPS имеет меньшую энергию связи, так как по-

движные  $sp$ -электроны хорошо экранируют двудырочное конечное состояние  $Ni$  с конфигурацией  $d^8$ .

**В пятой главе** описаны результаты исследований ЭЭС валентной зоны и зоны проводимости тройных сплавов  $TiNi-Cu$ , в которых относительно бинарного эквиатомного сплава  $TiNi$  часть атомов  $Ni$  замещена атомами  $Cu$ .

На рис. 5 (а) показан результат расчета  $d$ -ПЭС  $Ti$ ,  $Ni$  и  $Cu$  в сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Теоретический спектр хорошо согласуется со спектром XPS. В ЭЭС сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  можно выделить три энергетические области, в каждой из которых доминируют  $d$ -состояния  $Cu$ ,  $Ni$  или  $Ti$ . Так как  $d$ -состояния  $Ti$  доминируют в окрестности уровня Ферми, то именно  $d$ -электроны  $Ti$  определяют электрические свойства сплавов  $TiNi-Cu$ . Видно, что в сплаве  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  основная часть  $d$ -ПЭС  $Ni$  и  $Cu$  сосредоточена в узких энергетических интервалах, что свидетельствует о локализации  $d$ -оболочек  $Ni$  и  $Cu$ . Несмотря на относительную локализацию,  $d$ -электроны  $Ni$  в сплавах  $TiNi-Cu$  дают определенный вклад в ПЭС на уровне Ферми, о чем говорят спектры XPS, показывающие уменьшение ПЭС на уровне Ферми при уменьшении концентрации  $Ni$  в сплавах  $TiNi-Cu$  (рис. 5 (б)) [А6].

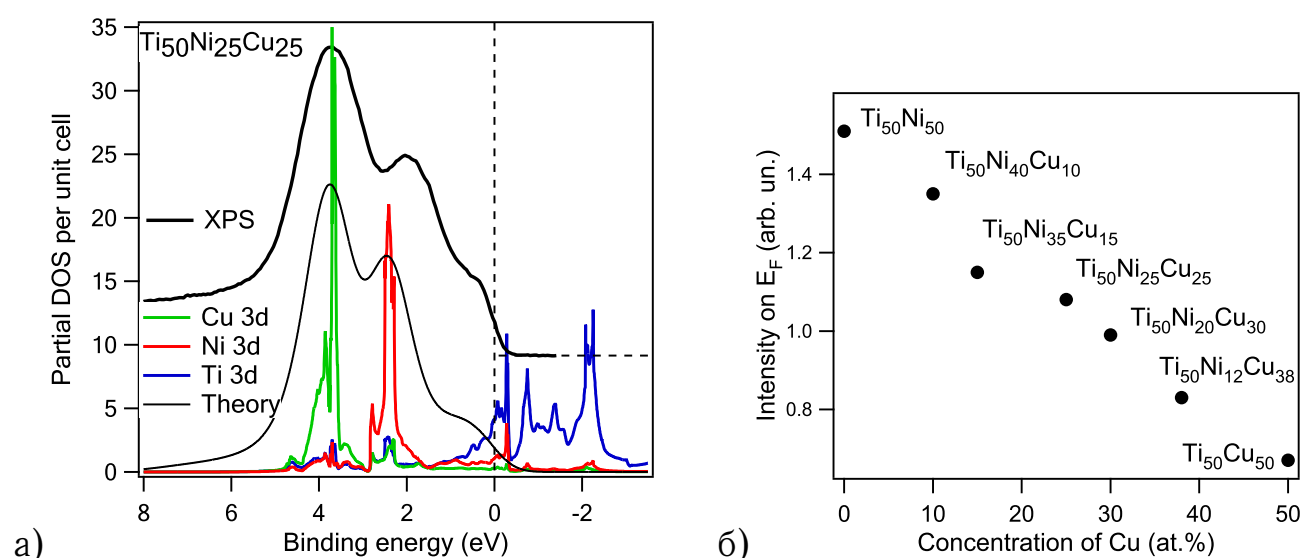


Рис. 5. Парциальные  $d$ -ПЭС, теоретический спектр и спектр XPS для сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  (а). Интенсивность сигнала на уровне Ферми в спектрах XPS сплавов  $TiNi-Cu$  в зависимости от концентрации  $Cu$  (б).

В отличие от  $Ni$  и  $Cu$ ,  $d$ -состояния  $Ti$  имеют более широкое энергетическое распределение, а значит,  $d$ -электроны  $Ti$  имеют относительно делокализованный характер и дают существенный вклад в межатомную связь. Поэтому,  $d$ -оболочка  $Ti$  должна быть чувствительна к изменению ближайшего атомного окружения, что подтверждается данными NEXAFS.

На рис. 6 (а, б, в) показаны экспериментальные спектры NEXAFS L-краев для чистых металлов, бинарных сплавов  $TiNi$ ,  $TiCu$  и тройного сплава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Видно, что соответствующие спектры поглощения L-краев  $Ni$  и  $Cu$  бинарных ( $TiNi$  и  $TiCu$ ) и тройного ( $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ) сплавов практически

не отличаются друг от друга, а интенсивность L-полосы Ti уменьшается при увеличении концентрации Cu. Это означает, что по мере замещения Ni атомами Cu, заселенность d-оболочки Ti увеличивается, тогда как количество d-электронов Ni и Cu остается неизменным.

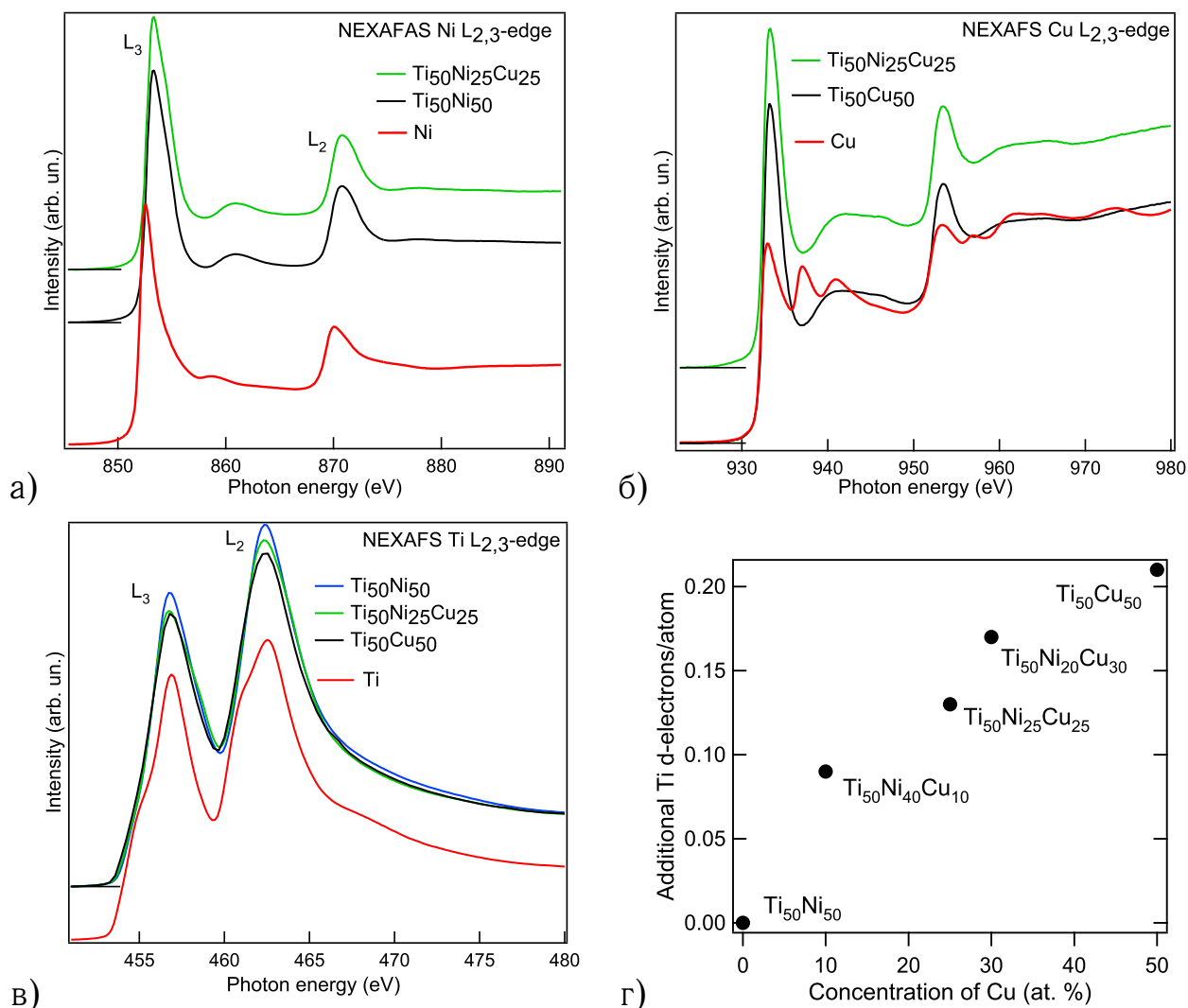


Рис. 6. NEXAFS спектры L-краев Ni (а), Cu (б), Ti (в) чистых металлов и сплавов TiNi, TiCu, Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>. Зависимость количества d-электронов на атом Ti от концентрации Cu в сплавах TiNi-Cu относительно эквиатомного сплава TiNi (г).

На рис. 6 (г) для сплавов TiNi-Cu проиллюстрирована зависимость количества d-электронов на один атом Ti (согласно данным NEXAFS) от концентрации Cu относительно эквиатомного сплава TiNi. Видно, что заселенность d-оболочки Ti в сплавах TiNi-Cu монотонно растет при увеличении концентрации Cu. Этот рост связан с внутриатомным перераспределением электронной плотности, так как расчеты показали, что между атомами нет переноса заряда. Объяснением увеличения заселенности d-оболочки Ti в сплавах TiNi-Cu при увеличении концентрации Cu является большая энергетическая разница в положениях d-зон Cu и Ti, которая приводит к более слабому взаимодействию (гибридации) d-электронов Cu с d-электронами Ti по сравнению с d-d-взаимодействием атомов Ni и Ti. Чувствительность d-оболочки Ti к изменению

ближайшего атомного окружения в сплавах Ti-Ni и TiNi-Cu объясняется тем, что, как было отмечено выше, d-электроны Ti относительно делокализованы.

Количество d-электронов определяет многие физические свойства переходных металлов, например, прочность химической связи. Так как заселенность d-оболочек Cu и Ni не меняется при замещении Ni атомами Cu в сплавах TiNi-Cu, то увеличение заселенности d-оболочки Ti связано с заполнением d-состояний, участвующих в формировании d-d связей ковалентного характера между атомами Ti. Основываясь на известном факте параболического поведения прочности химической связи в рядах переходных металлов (интерпретируемое как постепенное заполнение сначала связывающих, а затем разрыхляющих d-состояний), можно заключить, что все d-состояния, участвующие в формировании связей Ti-Ti, являются связывающими, поскольку d-оболочка Ti заполнена менее, чем на половину. Дальнейшее заполнение d-состояний Ti должно сопровождаться усилением межатомной связи в подрешетке Ti за счет увеличения количества связывающих d-электронов Ti, формирующих прочную d-d связь между атомами Ti. Это объясняет рост упругих постоянных в сплавах TiNi-Cu при увеличении концентрации Cu, что проявляется на практике в уменьшении температуры мартенситных переходов в структуру B19' [A5, A7].

**В заключении** обсуждаются результаты, приводятся основные выводы диссертационной работы:

1. С помощью экспериментальных методов XPS и NEXAFS, а также теоретического расчета методом FPLO, в работе показано, что по сравнению с чистым Ni в сплаве TiNi плотность свободных d-состояний Ni смещена относительно уровня Ферми в сторону меньших энергий связи, а электронная плотность занятых d-состояний Ni – в сторону больших энергий связи. Это приводит к понижению плотности d-состояний Ni на уровне Ферми. Заселенность d-зоны Ni незначительно уменьшается ( $\approx 0.1$  эл./атом). Относительно чистого Ti в сплаве TiNi часть d-состояний Ti энергетически располагается в области локализации d-состояний Ni, а часть оказывается в зоне проводимости, что приводит к уменьшению заселенности d-оболочки Ti. Переноса заряда не происходит, и уменьшение числа d-электронов Ti компенсируется заполнением p-состояний Ti.

2. С помощью метода XPS показано, что при уменьшении концентрации Ni в сплавах Ti-Ni d-зона Ni становится уже и смещается в сторону больших энергий связи, при этом заметного изменения в области свободных состояний не происходит. Качественное объяснение наблюдаемой тенденции дано в рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов. Спектры NEXAFS показывают, что d-оболочка Ti в отличие от d-оболочки Ni чувствительна к изменению концентрации компонент в сплавах Ti-Ni. Сплав TiNi эквивалентного состава имеет наименее заселенную d-оболочку Ti, а, значит, наибольшее количество делокализованных sp-электронов. Это говорит об относительно металлическом характере межатомной связи и объясняет высокую пластичность интерметаллического соединения TiNi.

3. С помощью спектроскопии NEXAFS показано, что постепенное замещение Ni атомами Cu в сплавах TiNi-Cu приводит к увеличению заселенности d-оболочки Ti, в то время как заселенность d-оболочек Ni и Cu не меняется. Данные XPS свидетельствуют об уменьшении вклада d-состояний Ni в окрестности уровня Ферми в сплавах TiNi-Cu при замещении Ni на Cu. Расчет ЭЭС интерметаллического соединения  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  методом FPLO показал, что d-электроны Ti по сравнению с d-электронами Ni и Cu относительно делокализованы. Это объясняет чувствительность d-оболочки Ti к изменению ближайшего атомного окружения в сплавах TiNi-Cu. Доминирование d-состояний Ti в окрестности уровня Ферми говорит о том, что именно d-электроны Ti должны играть основную роль в электрических свойствах сплавов TiNi-Cu.

4. Увеличение упругих постоянных в сплавах TiNi-Cu при замещении Ni атомами Cu объясняется увеличением количества связывающих d-электронов Ti, формирующих прочную d-d связь ковалентного характера в подрешетке Ti.

## Список публикаций

- [A1] Б. В. Сеньковский, Д. Ю. Усачёв, А. В. Фёдоров, А. В. Шеляков, В. К. Адамчук. Экспериментальное исследование валентной зоны сплавов Ti(NiCu) с различным составом и кристаллической структурой // *ФТТ*. — 2012. — Т. 54. — С. 1441–1446.
- [A2] B. V. Senkovskiy, D. Yu. Usachov, A. V. Fedorov, O. Yu. Vilkov, A. V. Shelyakov and V. K. Adamchuk. Electronic structure of Ti–Ni alloys: An XPS and NEXAFS study // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Vol. 537. — Pp. 190–196.
- [A3] Б. В. Сеньковский, Д. Ю. Усачев, А. В. Федоров, П. Г. Ульянов, А. А. Ярославцев, О. В. Гришина, А. В. Шеляков, Н. Н. Ситников, А. П. Менушенков, В. К. Адамчук. Особенности поверхностных слоев тонких лент сплавов на основе никелида титана // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2011. — Т. 6. — С. 83–88.
- [A4] Б. В. Сеньковский, Д. Ю. Усачёв, А. А. Ярославцев, О. В. Гришина. Анализ морфологии и химического состава поверхности сплавов с эффектом памяти формы // *Научная Сессия НИЯУ МИФИ - 2010. Сборник тезисов докладов*. — 2010. — Т. 2. — С. 153.
- [A5] B. V. Senkovskiy, D. Yu. Usachov, A. V. Fedorov, A. V. Shelyakov and V. K. Adamchuk. XPS and NEXAFS investigation of electron energy structure of TiNi and TiNiCu alloys // *9<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012. Book of abstracts*. — 2012. — P. 104.
- [A6] Б. В. Сеньковский, Д. Ю. Усачёв, А. В. Федоров, А. В. Шеляков, В. К. Адамчук. Электронная энергетическая структура валентной зоны и внутренних уровней сплавов на основе Ti, Ni и Cu: исследование методом XPS // *Научная Сессия НИЯУ МИФИ - 2012. Сборник тезисов докладов*. — 2012. — Т. 2. — С. 84.
- [A7] B. V. Senkovskiy. Electronic energy structure of the TiNi and TiNi-Cu alloys // *2<sup>nd</sup> International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale”*. *Book of abstracts*. — 2012. — P. 11.