

Г. С. Фирстов, член-корреспондент НАН Украины Ю. Н. Коваль,  
А. Н. Тимошевский, С. А. Калькута, Я. Ван Хумбик

## Электронная и кристаллическая структура интерметаллического соединения ZrCu

*Розглянуто відносну стабільність фаз B2, B19' й Cm в інтерметалічній сполуці ZrCu за допомогою ab-initio розрахунків електронної структури та подальшого уточнення кристалічної структури методом Рітвельда. Отримані дані про електронну і кристалічну структури фаз у ZrCu дають змогу підібрати для високотемпературного сплаву з ефектом пам'яті форми (ЕПФ) такі легуючі елементи, які якісно покращать відновлення форми при ЕПФ шляхом керування структурних змін.*

Известно, что квазибинарные интерметаллиды на основе соединения ZrCu относятся к высокотемпературным сплавам с эффектом памяти формы (ВСЭПФ) [1]. Как и эквивалентный ZrCu, они претерпевают мартенситное превращение (МП) из B2 аустенита в две моноклинные мартенситные фазы, структура которых относится к Cm и P2<sub>1</sub>/m (B19') пространственным группам [2]. Деформационное поведение ВСЭПФ характеризуется сильным деформационным упрочнением, и МП сопровождается скольжением дислокаций. Как результат — восстановление формы при ВСЭПФ является неполным [3]. Было сделано предположение [1, 4] о том, что такое неприемлемое восстановление формы имеет место в силу кристаллографической схемы B2 → B19' МП, которая становится все более схожей с соответствием Бейна при повышении температур МП. В этом случае плотноупакованные плоскости аустенита (легкого скольжения дислокаций) оказываются плоскостями сдвига МП, и пластическая деформация становится неизбежной. В случае исключительного протекания B2 ↔ Cm МП в ZrCu, которое пока неотделимо от протекающего одновременно с ним B2 → B19' МП, кристаллографическая схема должна быть отличной от бейновского соответствия, поскольку элементарная ячейка Cm мартенсита больше, чем у B19' мартенсита. Таким образом, целью работы авторов настоящего сообщения является оценка относительной стабильности фаз B2, B19' и Cm при помощи ab-initio компьютерного моделирования атомной структуры этих фаз интерметаллида ZrCu. Результаты расчетов использованы для интерпретации экспериментальных данных структурных исследований.

**Детали расчета.** Для расчета электронной структуры и полных энергий модельных упорядоченных структур нами использован высокоточный ab-initio метод FLAPW, реализованный в программном комплексе WIEN2k [5].

Точность расчета полной энергии модельной кристаллической структуры составила 0,001 эВ. Выбирались радиусы атомных сфер атомов Cu и Zr, равные 2,2 и 2,3 о. е., соответственно. Учитывалось 150 плоских волн на один атом в базисном наборе. Внутри атомной сферы разложение волновой функции проводилось до  $l_{\max} = 12$ . Электронная плотность и потенциал раскладывались внутри атомных сфер по базису кристаллических гармоник до  $L_{\max} = 6$ . В межсферной области указанные величины раскладывались в ряд Фурье с учетом 850 коэффициентов. Расчет проводился в 1600 К-точках зоны Бриллюэна, все расчеты — с учетом полной структурной оптимизации.

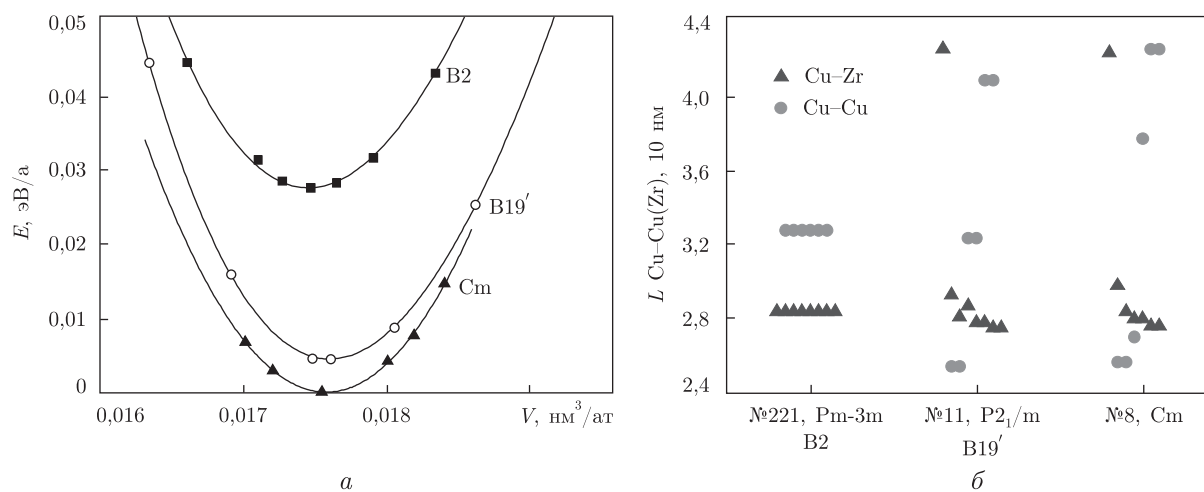


Рис. 1. Зависимости полных энергий упорядоченных структур ( $E$ ), моделирующих различные фазы ZrCu, от объема на атом ( $a$ ) и рассчитанные ближайшие расстояния ( $L$ ) Cu–Cu и Cu–Zr, характеризующие ближний порядок в различных фазах ZrCu ( $b$ )

Уточнение методом Ритвельда [6] с использованием программы Maud [7] проводили применительно к результатам рентгеноструктурного анализа [8, 9].

**Результаты и их обсуждение.** Анализируя данные калориметрии, дилатометрии и *in situ* рентгеновской дифракции с изменением температуры, было выдвинуто предположение о механизме МП в ZrCu [2]. В рамках этого механизма схему прямого МП можно представить как  $B2 \rightarrow (B19' + Cm)$ , причем B19' мартенсит образуется первым, хотя в целом идет одновременное образование обеих мартенситных фаз. При дальнейшем охлаждении образование B19' мартенсита завершается, занимая около 20% объема, в то время как Cm мартенсит продолжает образовываться и по окончании прямого МП заполняет собой оставшийся объем материала.

Для проверки данного предположения нами методом FLAPW рассчитаны зависимости полных энергий трех кристаллических структур, моделирующих три фазы интерметаллида ZrCu, от объема элементарной ячейки, приходящегося на один атом (рис. 1,  $a$ ). Расчеты показали, что энергетически наиболее выгодна мартенситная фаза Cm. Разница в энергиях этой фазы с фазами B19' и B2 равна соответственно 0,005 и 0,027 эВ/ат. Из рисунка видно, что все три фазы имеют близкий объем в расчете на один атом, который с учетом рассчитанных параметров решетки (табл. 1) составляет 0,017531, 0,017609 и 0,017547 nm<sup>3</sup> для фаз B2, B19' и Cm соответственно. Таким образом, удалось рассчитать изменение объема ( $\Delta V/V_M$ ) для  $B2 \rightarrow B19'$  и  $B2 \rightarrow Cm$  мартенситных переходов: в обоих случаях объемный эффект положителен и в случае  $B2 \rightarrow B19'$  прямого МП он в пять раз больше, чем для  $B2 \rightarrow Cm$ . В табл. 2 приведены координаты атомов в элементарной ячейке трех фаз, которые относятся к различным пространственным группам и получены в настоящей работе с применением *ab-initio* моделирования, а также уточненные методом Ритвельда [6] и определенные нами ранее экспериментально [9]. Следует заметить, что эти значения координат атомов в фазе Cm существенно отличаются.

Результаты структурной оптимизации для трех структур позволяют определить изменения межатомных расстояний в ZrCu при переходах  $B2 \rightarrow B19' \rightarrow Cm$ . Расчеты показали, что наиболее сильно меняется ближайшее окружение атомов Cu. Межатомные расстоя-

ния Cu–Cu и Cu–Zr в трех рассчитанных фазах приведены на рис. 1, б. При переходе B2 → B19' существенно изменяется ближайшее окружения атомов Cu. В структуре B2 ближайшие атомы Cu — восемь атомов Zr. Шесть атомов Cu находятся во второй координационной сфере. В структурах B19' и Cm ближайшими атомами являются не атомы Zr, а атомы Cu. В структуре B19' число ближайших атомов Cu равно двум и расположены они намного ближе, чем атомы Zr. В структуре Cm таких атомов три. Следовательно, изменение ближайшего окружения атомов Cu приводит к понижению полной энергии структур при переходе B2 → B19' → Cm. В этом случае можно говорить об увеличении межатомного взаимодействия Cu–Cu в данном ряду структурных превращений. Электронное строение трех структур должно существенно отличаться, так как валентная зона в них определяется в основном *d*-электронами атомов Cu.

Теоретически полученные структурные данные для модельных структур использовались при расчете их электронного строения. Были рассчитаны плотности электронных состояний атомов Zr и Cu в модельных структурах B2, B19' и Cm. На рис. 2 приведены парциальные плотности *d*-электронных состояний атомов Cu и Zr в этих структурах. Из анализа *d*-плотностей состояний атомов Cu следует, что при переходе от структуры B2 к структуре B19' и Cm существенно увеличивается *d-d*-взаимодействие атомов Cu. Ширина *d*-зоны меди в структуре B2 существенно меньше, чем в структурах B19' и Cm (рис. 2).

Таблица 1. Параметры кристаллических структур различных фаз интерметаллида ZrCu

Тип	Простр. группа	а. число/яч.	Параметры решетки, нм				$\Delta V/V_m$ , %	Объемная доля, %	Источник
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$ , град			
B2	Pm3m (221)	2	0,3262	—	—	90	—	100	[8]
			0,3273	—	—	90	—	—	Ab-initio
B19'	P2 <sub>1</sub> /m (11)	4	0,3278	0,4161	0,5245	103,88	0,046	17	[9]
			0,3237	0,4138	0,5449	105,19	0,445	—	Ab-initio
			0,3299	0,4177	0,5212	104,22	0,286	27	Ритвельд
—	Cm (8)	16	0,6316	0,8562	0,5331	105,27	0,155	83	[9]
			0,6476	0,8303	0,5433	106,04	0,094	—	Ab-initio
			0,6356	0,8504	0,5340	105,51	0,183	73	Ритвельд

Примечание. Параметры приведены, согласно литературным источникам и рассчитанным в настоящей работе с применением ab-initio моделирования и уточненные методом Ритвельда [6].

Таблица 2. Координаты атомов (*x*, *y*, *z*) в элементарных ячейках различных фаз ZrCu

Простр. группа	Zr	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Cu	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Источник
Pm3m	1a	0	0	0	1b	0,5	0,5	0,5	—
P2 <sub>1</sub> /m	2e	0,38273	0,25	0,20251	2e	0,11754	0,25	0,63921	[9]
		0,35384	0,25	0,19632		0,06703	0,25	0,64036	Ab-initio
		0,34068	0,25	0,18503		0,20242	0,25	0,63158	Ритвельд
Cm	2a	0	0	0	2a	0,69309	0	0,6781	[9]
		0	0	0		0,89793	0	0,45780	Ab-initio
	−0,02185	0	0,042065	2a	0,72593	0	0,56850	Ритвельд	
	0,56362	0	0,09805		0,20635	0	0,63303	[9]	
	4b	0,49961	0	0,022717	4b	0,31741	0	0,46764	Ab-initio
		0,37734	0	−0,04679		0,29968	0	0,44740	Ритвельд
4b	0,45808	0,25	0,72281	4b	0,29125	0,25	0,17479	[9]	
	0,64617	0,27616	0,61656		0,28874	0,25011	0,17408	Ab-initio	
	0,51080	0,28677	0,56293		0,21039	0,24257	0,10925	Ритвельд	

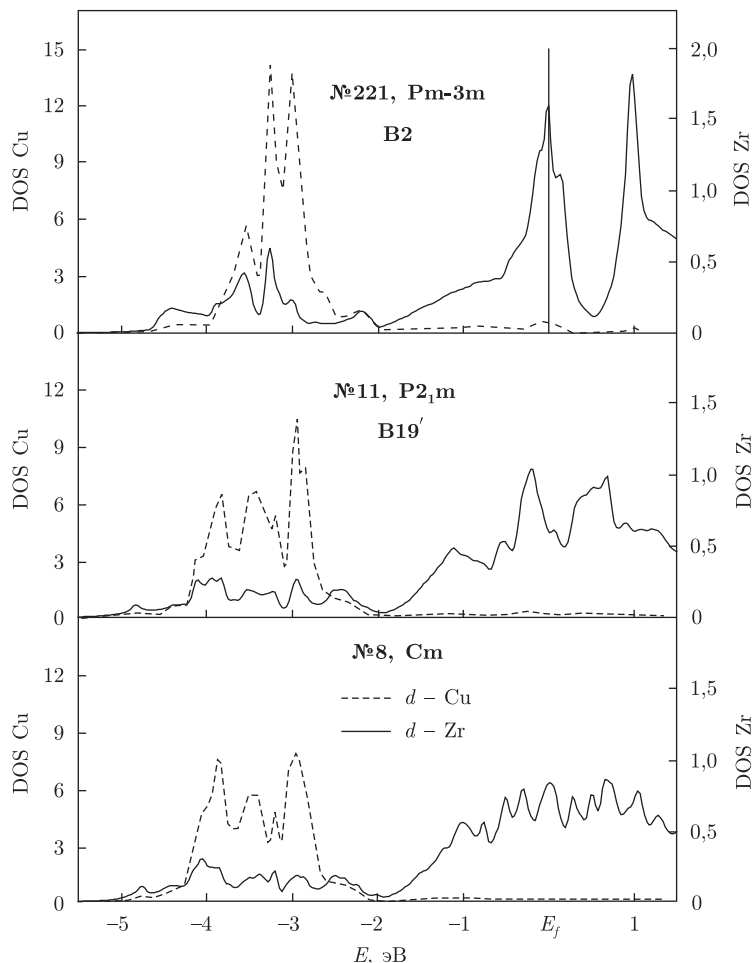


Рис. 2. Плотности состояний (DOS)  $d$ -электронов атомов Zr и Cu в структурах, моделирующих различные фазы ZrCu

Ближайшее окружение каждого атома Cu в структуре B2 составляет восемь атомов Zr. Энергетическое распределение валентных электронов в указанной фазе определяется в основном  $d-d$ -взаимодействием электронов атомов Cu и Zr. Это следует из гибридизации соответствующих плотностей состояний, представленных на рис. 2. Каждый атом Cu во второй координационной сфере содержит шесть атомов Cu. Большое межатомное расстояние Cu–Cu (больше чем Cu–Zr) приводит к энергетической локализации  $d$ -состояний атома Cu (см. рис. 2), соответственно электронная плотность сильно локализована на атомах Cu. В структурах B19' и Cm в ближайшем окружении каждого атома Cu проявляются атомы Cu (см. рис. 1, б). В этом случае возникает ковалентная составляющая химической связи между атомами Cu, что приводит к энергетической выгодности этих фаз по сравнению с фазой B2. В структуре B19' формируется ближний атомный порядок, характеризующийся тремя ближайшими атомами Cu, а в структуре Cm — четырьмя атомами.

В настоящей работе проведен методом Ритвельда [6] более существенный анализ рентгеноструктурных данных, полученных нами для ZrCu [9]. Предполагалось, что в материале присутствует смесь мартенситных фаз B19' и Cm со стартовыми структурными параметрами, полученными при *ab-initio* расчетах. Уточнение методом Ритвельда [6] проводили

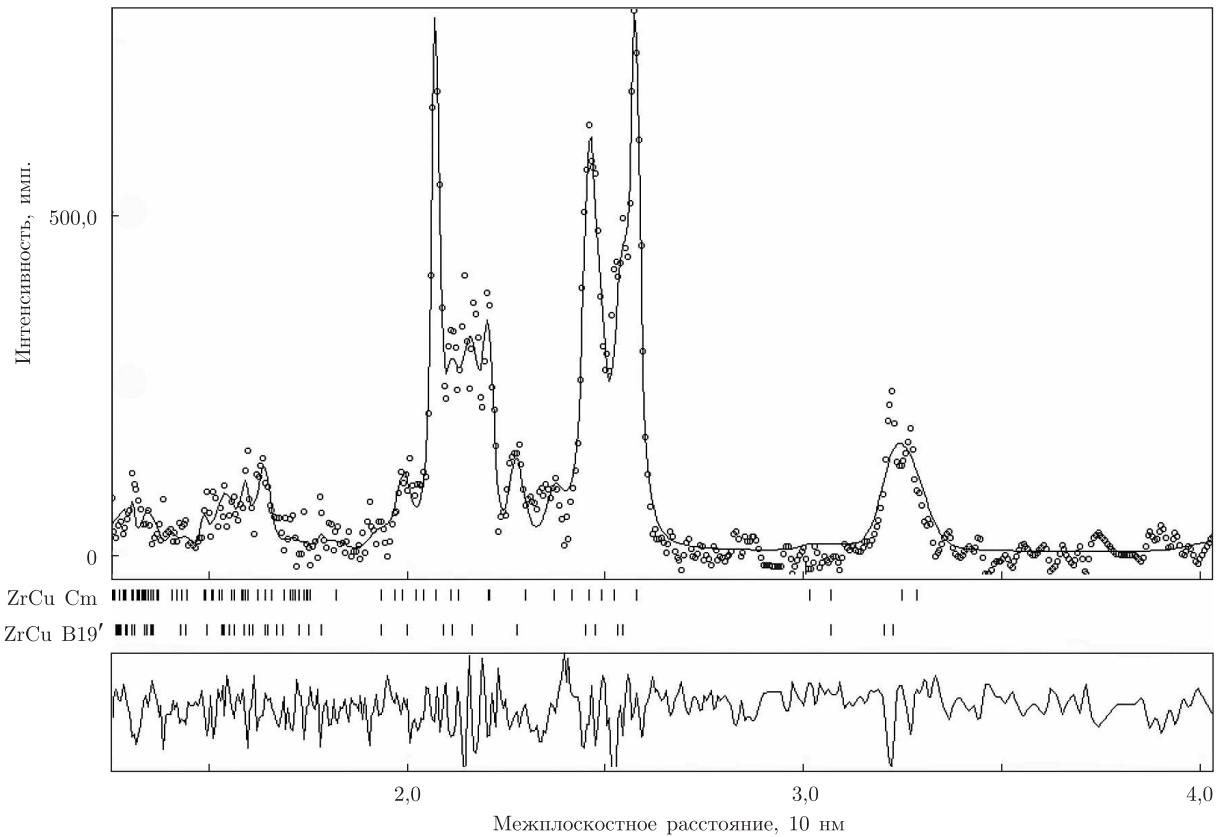


Рис. 3. Результат уточнения рентгеновской дифракционной картины методом Ритвельда для соединения ZrCu. Вертикальные черточки — позиции брэгговских отражений для мартенситных фаз B19' и Cm. Кружки — экспериментальные, сплошная линия — расчетные данные. Кривая внизу соответствует разности между экспериментальными и расчетными значениями

с использованием многочисленных параметров, включая: 1) фазовые масштабные факторы и компоненты фона рентгенограммы; 2) параметры решетки; 3) отклонение нуля счетчика; 4) параметры профиля рентгеновской линии и анизотропии микронапряжений и микродеформаций [10] для обеих фаз; 5) координаты атомов в элементарной ячейке и изотропный тепловой параметр для всех атомов. Количественный анализ объемных долей фаз проводился согласно методам Хиллу и Ховарду (A. Hill, C. Howard, 1987, vol. 20).

Конечный результат уточнения рентгеновской дифракционной картины методом Ритвельда [6] для соединения ZrCu иллюстрирует рис. 3. Факторы надежности:  $R_p = 5,2\%$ ,  $R_{wp} = 6,47\%$  при ожидаемом —  $R_{exp} = 4,53\%$ . Количественный фазовый анализ показал, что при комнатной температуре (по окончании прямого МП) следов остаточного аустенита не наблюдается, а весь объем материала занят 27% B19' мартенсита и 73% Cm мартенситной фазы (см. табл. 1). Уточнение методом Ритвельда показало также, что объемные эффекты при прямом МП ( $\Delta V/V_M$ ), полученные с использованием экспериментально установленного параметра решетки аустенита [8] и параметров решетки мартенситов, уточненных в данной работе (см. табл. 1), для B2 → B19' и B2 → Cm положительны и соответственно составляют +0,286% и +0,183%. Эти параметры значительно ближе по величине к дилатометрическим данным [2], чем полученные в работе [9]. Изотропный тепловой параметр после уточнения

был одинаков для всех атомов и составил  $V = 0,0089 \text{ нм}^2$ . Необходимо также отметить, что координаты атомов в элементарных ячейках мартенситов не испытали серьезных качественных изменений после уточнения методом Ритвельда по сравнению с ab-initio моделированием (см. табл. 2). Это подтверждает, что реальные мартенситные структуры B19' и Cm действительно характеризуются существованием двух типов ближнего порядка (как показано на рис. 1, б) и межатомным взаимодействием Cu–Zr и Cu–Cu соответственно.

Таким образом, на основании изложенного выше можно утверждать следующее:

полная энергия упорядоченной кристаллической структуры B2, моделирующей аустенитную фазу ZrCu, уменьшается при понижении симметрии решетки и образовании мартенситных фаз B19' и Cm;

причиной нестабильности аустенитной фазы ZrCu и формирования мартенситных фаз B19' и Cm является возможность существования двух типов ближнего порядка в сплаве ZrCu: первый тип ближнего порядка определяется межатомным взаимодействием Cu–Zr, а второй — межатомным взаимодействием Cu–Cu;

уточнение данных рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда [6] показало, что при нормальных условиях в интерметаллиде ZrCu присутствуют мартенситные фазы B19' и Cm с объемными долями 27 и 73% соответственно. Изменение объема  $B2 \rightarrow B19'$  и  $B2 \rightarrow Cm$  положительно и равно +0,286 и +0,183% соответственно. Уточненные координаты атомов в элементарных ячейках для обоих мартенситов позволяют подтвердить наличие двух типов ближнего порядка в реальных кристаллах мартенситных фаз B19' и Cm.

1. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* High temperature Shape Memory Alloys problems and prospects // J. Intelligent Mater. Systems and Structures. – 2006. – **17**, No 12. – P. 1041–1047.
2. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* Peculiarities of the martensitic transformation in ZrCu intermetallic compound – potential high temperature SMA // J. Physique IV. – 2001. – **11**, Pr. 8. – P. 481–486.
3. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* Comparison of the high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based, Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys // Scr. Mater. – 2004. – **50**, No 2. – P. 243–248.
4. *Firstov G. S., Van Humbeeck J., Koval Yu. N.* High-temperature shape memory alloys. Some recent developments // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – **378**, iss. 1–2. – P. 2–10.
5. *Bhaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H. et al.* WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Ed. K. Schwarz. – Wien: Techn. Univ. Wien, 2001. – 336 p.
6. *The Rietveld method* / Ed. R. A. Young. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1995. – 298 p.
7. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
8. *Zhalko-Titarenko A. V., Yevlashina M. L., Antonov V. N. et al.* Electronic and crystal structure of ZrCu intermetallic compound close to the point of the structural transformation // Phys. Stat. Sol. (b). – 1994. – **184**. – P. 121–127.
9. *Schryvers D., Firstov G. S., Seo J. W. et al.* Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and x-ray diffraction // Scripta Mater. – 1997. – **36**. – P. 1119–1125.
10. *Popa N. C., Balzar D.* An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions // J. Appl. Crystallogr. – 2002. – **35**. – P. 338–346.

*Институт металлофизики  
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев  
Институт магнетизма НАН Украины, Киев  
Департамент металлургии и материаловедения  
Католического университета Лёвена, Бельгия*

*Поступило в редакцию 26.08.2009*

**G. S. Firstov**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. N. Koval**,  
**A. N. Timoshevski**, **S. A. Kalkuta**, **J. Van Humbeeck**

### **Electronic and crystal structure of intermetallic compound ZrCu**

*The relative stability for B2, B19', and Cm phases in ZrCu intermetallic compound is estimated through the ab-initio electronic structure calculations and the subsequent Rietveld refinement of the crystal structure. The information about the electronic and crystal structure of phases in ZrCu will allow one to select such alloying elements for this high temperature shape memory alloy that will significantly improve the shape memory behavior through definite structural changes.*