Ti/TiB₂ 界面结合强度、稳定性和电子性质的第一性原理

熊辉辉^{1*}, 姜平国¹, 都政², 陈聪梅²

1. 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000;

2. 国家超级计算深圳中心(深圳云计算中心), 深圳 518055

* 联系人, E-mail: xionghui8888@126.com

2017-01-24 收稿, 2017-03-08 修回, 2017-03-21 接受, 2017-05-04 网络版发表

国家自然科学基金(51564016, 51404113)资助

摘要 为了研究涂层中Ti/TiB₂界面性质, 本文采用第一性原理方法计算了Ti(0001)和TiB₂(0001)的表面能, 6种不同Ti(0001)/TiB₂(0001)界面的黏附功和界面能, 并且分析了它们的电子密度、差分电荷密度和分波态密度(PDOS). 研究表明, 当TiB₂(0001)表面的原子层数 $n \geq 9$ 时, 其表面深处的原子具有体相原子的特征. 在6种不同的界面中, B终端的Ti/TiB₂界面稳定性均优于Ti终端的界面, 且B终端的孔穴位堆垛界面(BTH)和Ti终端的心位堆垛界面(TTC)分别是两种终端最稳定的界面. 此外, BTH界面具有最大的黏附功(7.72 J/m²), 它在整个Ti元素的化学势(-3.2~0 eV)范围内也具有最低的界面能, 说明BTH界面具有最好的稳定性和结合强度. 电子性质和PDOS的研究结果表明, BTH界面主要由Ti-B共价键和Ti-Ti金属键构成, 且Ti-B共价键是主要由界面处的B 2p和Ti 3d轨道杂化所形成的.

关键词 Ti/TiB₂ 界面, 黏附功, 界面能, 第一性原理

TiB₂是属于六方结构的硼化物, 具有良好的物理化学性质(如高硬度、高熔点), 良好的抗氧化性和抗腐蚀性等特点^[1,2], 因此在复合材料、陶瓷材料和涂层材料等领域得到广泛的应用. 其中, TiB₂作为涂层在摩擦磨损和保护薄膜等方面被大量研究^[3]. Zhu等人^[4]利用大气等离子喷涂(atmospheric plasma spraying)法制备TiB₂-Ni涂层, 采用TiB₂-40% Ni(质量百分比)的球团粉末淀积出的涂层具有良好的耐磨性能. 另外, 很多研究者也利用硬质相TiB₂和金属黏结剂制备金属陶瓷涂层^[5~7]. 比如, 超音速火焰喷涂(HVOF)制备TiB₂-NiCr涂层, 比传统的Cr₃C₂-NiCr涂层具更高的耐磨强度^[8].

目前, 多层复合涂层是提高涂层性能的有效途

径之一, 其中Ti/TiB₂复合涂层被广泛地研究^[9~13]. Ding等人^[9]利用磁控溅射技术将Ti/TiB₂涂层淀积在Ti6Al4V合金表面, 研究表明Ti-80% TiB₂涂层表现出良好的耐磨性能和抗氧化性能. Ranade等人^[11]将不同比例的TiB₂淀积在金属钛的基体上, 发现Ti/TiB₂纳米复合涂层的硬度和韧性呈现“flatter”关系(即硬度的降低随着韧性的增加而变得更慢), 其断裂韧性的提高主要是由于形成了Ti-TiB₂共格界面, 进而激活钛基体里面位错的运动. 另外, Chu等人^[13]考察了偏压和涂层厚度对Ti/TiB₂复合涂层机械性能的影响, 结果发现当偏压为-60 V, 涂层厚度为1.9 nm时, 该涂层的硬度达到最大(33 GPa), 且Ti/TiB₂界面的应力弛豫减缓了裂纹的扩展. 由此可见, Ti/TiB₂涂层的性

引用格式: 熊辉辉, 姜平国, 都政, 等. Ti/TiB₂界面结合强度、稳定性和电子性质的第一性原理. 科学通报, 2017, 62: 1655-1661

Xiong H H, Jiang P G, Du Z, et al. Investigation on adhesion strength, stability and electronic properties of Ti/TiB₂ interface by first-principles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 1655-1661, doi: 10.1360/N972017-00120

质和它们之间的界面密切相关,然而从实验上很难清楚地解释Ti/TiB₂界面关系.本文通过基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法,从电子和原子角度研究Ti/TiB₂界面的性质.文献[14]发现Ti和TiB₂的界面关系为(0001)_{Ti}/(0001)_{TiB₂},因此,本文利用第一性原理计算Ti(0001)/TiB₂(0001)界面的性质,包括结合强度、界面稳定性、电子结构和界面成键特征,从而为解释不同Ti/TiB₂界面的黏附强度和稳定性提供理论基础.

1 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的CASTEP软件^[15,16]进行计算,且所有计算均采用广义梯度近似(GGA-PBE).采用超软赝势来描述原子核和价电子的相互作用,为了实现电子最小化,本文采用自洽场(SCF)方式求解Kohn-Sham方程,以获得体系的基态.所有计算在倒易空间上进行,体相钛(α -Ti)和二硼化钛(TiB₂)的K点网格分别为10×10×6和10×10×8,所有的表面和界面模型的K点设为10×10×1,最大平面波截断能均为380 eV. α -Ti和TiB₂均属于六方晶系,空间对称性分别为P6₃/MMC和P6₃/MMM.为了保证计算的准确性,本文对 α -Ti和TiB₂体相的基本性质进行了计算,结果如表S1所示.可以看出, α -Ti和TiB₂两相计算出的晶格常数、体积、体模量和形成焓的数值非常接近于实验值和他人计算值,误差均在1%以内,因此本文的计算参数是可靠的.此外,对于周期性板块模型的计算,原则上要考虑偶极修正,然而本模拟在表面/界面模型的基础上加了15 Å的真空,从而减小了极性的影响.同时,本文测试了偶极修正的影响,Ti(0001)和TiB₂(0001)表面能的计算结果和未加偶极修正相比,误差在3%以内,因此本文所有的计算均未考虑偶极修正.

2 结果与讨论

2.1 TiB₂和 α -Ti的表面能与稳定性

在界面模型建立之前,需要对界面两侧相的原子厚度进行收敛性测试,以保证表面深处的原子具有体相原子的特征.通常可通过Ti(0001)和TiB₂(0001)板块的表面能收敛情况来判断.前人的计算结果表明,当Ti(0001)板块的原子层数在8层以上时,它具有良好的收敛特征^[17].本文计算的Ti(0001)板块的表面能

为2.02 J/m²,和实验值(1.99 J/m²)^[18]基本一致.而TiB₂(0001)是极性表面,可以利用原子层间的弛豫变化率(Δ_{ij} , i, j 表示表面模型的原子层,%)来判断收敛情况,其计算结果如表S2所示.当Ti终端和B终端的TiB₂(0001)表面中的原子层数 $n \geq 9$ 时,TiB₂(0001)板块的原子层间距离的变化基本收敛了,因此接下来的表面和界面模型分别采用8层Ti和9层TiB₂来搭建.为了消除上下表面的相互作用,在表面或界面模型的基础上加上15 Å的真空.

由于TiB₂(0001)是极性表面,它的表面能和终端原子的化学势密切相关,根据文献[19]方法,本文计算出表面能和钛元素的化学势关系如图1所示.在低的钛化学势中,Ti终端(termination)的表面能比B终端低,说明此时Ti终端的TiB₂(0001)表面更稳定;然而随着钛化学势的增加,Ti终端的表面能逐渐增加而B终端的表面能却减小,当钛的化学势大于-1.27 eV时,B终端的TiB₂(0001)表面变得更稳定.

2.2 α -Ti/TiB₂界面稳定性

根据上述的收敛性测试结果, α -Ti/TiB₂界面的建立如下:将8层的Ti(0001)堆垛在9层的TiB₂(0001)表面,且在上下表面添加15 Å的真空以消除它们之间的相互作用(图S1),该界面的配错度约为2.84%,表明它是典型的共格界面.考虑到TiB₂(0001)表面有2种不同的终端(Ti终端和B终端)和3种不同的堆垛顺序(心位(center, CS)、孔穴位(hollow, HS)和顶位(top, TS)),共建立了6种界面模型.其中Ti终端的3种 α -Ti/TiB₂界面如图S2所示.

图1 TiB₂(0001)的表面能和钛化学势的关系

Figure 1 Relationship between surface energy of TiB₂ (0001) and titanium chemical potential

不同 α -Ti(0001)/TiB₂(0001)界面的稳定性可以通过界面的黏附功(W_{ad})来判断,其计算公式为^[20]:

$$W_{ad} = (E_{Ti}^{slab} + E_{TiB_2}^{slab} - E_{Ti/TiB_2}^{total}) / A, \quad (1)$$

其中, E_{Ti/TiB_2}^{total} 和 A 分别为Ti(0001)/TiB₂(0001)界面的总能量和界面面积, E_{TiC}^{slab} 和 $E_{TiB_2}^{slab}$ 分别为弛豫游离的Ti(0001)和TiB₂(0001)板块的总能量. 6种界面的黏附功计算结果见表1, 表中的“界面名称”是根据TiB₂(0001), Ti(0001)的终端和堆垛顺序的第1个字母来命名的. 由表1可知, 不同的堆垛位置对界面的平衡距离和黏附功均有一定影响. 对于同一堆垛顺序的界面, B终端的Ti/TiB₂界面的黏附功均高于相应的Ti终端界面, 说明B终端的界面稳定性更好, 具有更高的黏附强度. 对于Ti终端的界面, TTH, TTT和TTC界面的黏附功分别为3.57, 3.10和3.59 J/m², 界面的堆垛顺序对界面距离和界面的结合强度的影响较小; 然而, 对于B终端的界面, 界面的堆垛顺序的影响就比较明显, 其中HS堆垛方式的界面(BTH界面)具有最大的黏附功(7.72 J/m²), CS界面次之, TS界面最小, 它们的界面距离则呈现相反的趋势. 这是由于BTH界面中的单个B原子和3个最邻近的Ti原子相互作用, 导致界面原子产生很强的键合作用; 而BTT和BTC界面中的单个B原子仅和1个最邻近的Ti原子相互作用, 因此界面原子产生相对较弱的相互作用. 总而言之, BTH界面是上述6种界面结构中最稳定的, 具有最大的结合强度.

另外, 界面能也可用来评价界面的稳定性, 通常界面能越小, 界面就越稳定. 对于上述6种界面, 其界面能 γ_{int} 可以通过式(2)进行计算^[21]:

$$\gamma_{int} = \sigma_{Ti} + \sigma_{TiB_2} - W_{ad}, \quad (2)$$

其中, σ_{Ti} 和 σ_{TiB_2} 分别表示Ti(0001)和TiB₂(0001)表面的表面能. 图2为计算出的6种界面模型的界面能和

钛化学势的关系. 由图2可知, 整个钛化学势范围内, BTH界面的表面能最低, 说明其界面具有最强的稳定性. B终端界面的表面能大小关系为: HS<CS<TS, 而Ti终端界面的表面能的大小关系为: CS<HS<TS, 得出的稳定性关系和上述黏附功的分析结果完全一致.

2.3 电子结构

α -Ti(0001)/TiB₂(0001)界面的稳定性、黏附强度和界面处的成键特征密切相关, 因此, 本文计算了上述2种终端里最稳定2个界面(即TTC界面和BTH界面)的电子结构, 包括电子密度、差分电荷密度和电子态密度(PDOS).

图3和4分别为TTC和BTH界面的价电子密度图和差分电荷密度图(图中虚线代表界面). 对于TTC界面(图3(a)), Ti(0001)侧的界面以及第2层的Ti原子均和TiB₂(0001)侧的界面Ti原子共用一部分电子, 形成了一定的金属键. 由图4(a)可以看出, 其界面附近的电荷呈现局域性特征, 说明界面存在一定的离子键; 且界面两侧的钛原子失去了部分电子, 这些电子大部分转移到界面, 从而形成了金属键. 然而, 对于BTH界面(图3(b)), 界面两侧的Ti原子和B原子共用了大量的电子, 从而形成较强的共价键; Ti(0001)侧的界面Ti原子和TiB₂(0001)侧的第2层Ti原子共用少量电子, 从而形成了金属键. 从图4(b)可以看出, Ti(0001)侧的界面Ti原子失去的电子大部分转移到了界面处的B原子, 呈现一定的离子键特征, 从而形成较强的非极性共价键. 总而言之, BTH界面具有较强的电子相互作用和界面成键, 因而在6种模型中最为稳定.

为了更清楚地解释BTH界面的稳定性, 本文还计算了它的分波态密度, 结果如图5所示. 对于Ti(0001)表面, 第1层Ti原子在-4~-3 eV范围内出现

表1 6种不同界面的黏附功、界面距离的比较

Table 1 Comparison of adhesion work, interfacial distance for six different interfaces

TiB ₂ (0001)终端	Ti(0001)终端	堆垛顺序	界面名称	界面距离(Å)	黏附功(J/m ²)
Ti终端	Ti终端	HS	TTH	2.408	3.57
		TS	TTT	2.659	3.10
		CS	TTC	2.387	3.59
B终端	Ti终端	HS	BTH	1.588	7.72
		TS	BTT	2.168	4.19
		CS	BTC	2.047	4.23

图2 (网络版彩色)6种不同界面能和钛化学势的关系

Figure 2 (Color online) Relationship between interfacial energy of six various interfaces and Ti chemical potential

图3 (网络版彩色)Ti/TiB₂界面沿(110)平面的电子密度(e/Å³). (a) TTC界面; (b) BTH界面

Figure 3 (Color online) Electron density (e/Å³) for Ti/TiB₂ interfaces along (110) plane. (a) TTC interface; (b) BTH interface

新的电子态, 且该Ti原子的3d轨道和TiB₂(0001)表面第1层的B 2s轨道在-5~0 eV范围产生杂化, 形成较强的共价键. 此外, 该Ti原子和TiB₂(0001)表面第2层的Ti原子在-1.5和0.9 eV附近均出现了2个明显的峰, 表明它们的3d轨道之间产生杂化, 从而形成一定的金属键. 此外, 比较Ti(0001)表面的3层Ti原子的分波态密度可以发现, 界面处Ti原子的曲线高度更低, 且向低的能级方向偏移, 说明了界面处Ti原子的一部分电子转移给了界面的B原子, 从而形成非极性共价键, 与上述分析结果一致.

图4 (网络版彩色)Ti/TiB₂界面沿(110)平面的差分电荷密度(e/Å³). (a) TTC界面; (b) BTH界面

Figure 4 (Color online) Charge density difference (e/Å³) for Ti/TiB₂ interfaces along (110) plane. (a) TTC interface; (b) BTH interface

图5 (网络版彩色)BTH界面的分波态密度. 竖直的虚线表示Fermi能级

Figure 5 (Color online) Partial density of state of BTH interface. The vertical dashed line denotes Fermi level

3 结论

(1) 当TiB₂(0001)表面的原子层数 $n \geq 9$ 时, 其表面深处的原子具有体相原子的特征. 在低的钛化学势中, Ti终端的TiB₂(0001)表面更稳定; 然而, 当钛原子的化学势大于-1.27 eV时, B终端的TiB₂(0001)表面变得更稳定.

(2) 对于同一堆垛顺序的界面, B终端的Ti/TiB₂界面的黏附功均高于相应的Ti终端界面, 且BTH界面和TTC分别是两种终端最稳定的界面. 此外, BTH界面具有最大的界面黏附功(7.72 J/m²)和最小的界面间距(1.588 Å).

(3) 在整个钛的化学势范围内, B终端界面的表面能: BTT < BTC < BTH; 而Ti终端界面的表面能:

TTT<TTH<TTC. 因此, BTH界面具有最低的表面能和最强的稳定性, 和黏附功分析结果一致.

(4) 电子结构分析结果表明, BTH界面具有共价键和金属键特征, 且该界面的稳定性主要取决于界

面处的B 2p和Ti 3d轨道杂化所形成的共价键. 上述分析结果可以为研究人员提供一种可行的技术路线(电子结构和原子堆垛的设计), 以提高Ti/TiB₂复合涂层的性能.

参考文献

- Li J J, Zhao X P, Tao Q, et al. Characterization of TiB₂ synthesized at high pressure and high temperature (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 26202 [黎军军, 赵学坪, 陶强, 等. 二硼化钛的高温高压制备及其物性. *物理学报*, 2013, 62: 26202]
- Wang C L, Yu B H, Huo H L, et al. First principle study on the elastic and thermodynamic properties of TiB₂ crystal under high temperature. *Chin Phys B*, 2009, 18: 1248–1252
- Tang J. Mechanical and tribological properties of the TiC-TiB₂ composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition. *Appl Surface Sci*, 2016, 365: 202–208
- Zhu H B, Li H, Li Z X. Plasma sprayed TiB₂-Ni cermet coatings: Effect of feedstock characteristics on the microstructure and tribological performance. *Surface Coat Technol*, 2013, 235: 620–627
- Wu Y S, Zeng D C, Liu Z W, et al. Microstructure and sliding wear behavior of nanostructured Ni60-TiB₂ composite coating sprayed by HVOF technique. *Surface Coat Technol*, 2011, 206: 1102–1108
- Wang X B, Cai L J, Yang Z H, et al. Selection of covering materials for synthesising fabrication of TiB₂ based coating with PTA process. *Surface Eng*, 2009, 25: 470–475
- Jinga V, Mateescu A O, Cristea D, et al. Compositional, morphological and mechanical investigations of monolayer type coatings obtained by standard and reactive magnetron sputtering from Ti, TiB₂ and WC. *Appl Surface Sci*, 2015, 358: 579–585
- Horlock A J, McCartney D G, Shipway P H, et al. Thermally sprayed Ni(Cr)-TiB₂ coatings using powder produced by self-propagating high temperature synthesis: Microstructure and abrasive wear behaviour. *Mater Sci Eng A*, 2002, 336: 88–98
- Ding H, Zhou G, Liu T, et al. Biotribological properties of Ti/TiB₂ multilayers in simulated body solution. *Tribol Int*, 2015, 89: 62–66
- Baran Ö, Bidev F, Çiçek H, et al. Investigation of the friction and wear properties of Ti/TiB₂/MoS₂ graded-composite coatings deposited by CFUBMS under air and vacuum conditions. *Surface Coat Technol*, 2014, 260: 310–315
- Ranade A N, Rama Krishna L, Li Z, et al. Relationship between hardness and fracture toughness in Ti-TiB₂ nanocomposite coatings. *Surface Coat Technol*, 2012, 213: 26–32
- Eriksson M, Salamon D, Nygren M, et al. Spark plasma sintering and deformation of Ti-TiB₂ composites. *Mater Sci Eng A*, 2008, 475: 101–104
- Chu K, Lu Y H, Shen Y G. Structural and mechanical properties of titanium and titanium diboride monolayers and Ti/TiB₂ multilayers. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5313–5317
- Wang C, Shi K, Gross C, et al. Toughness enhancement of nanostructured hard coatings: Design strategies and toughness measurement techniques. *Surface Coat Technol*, 2014, 257: 206–212
- Segall M D, Philip J D L, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the castep code. *J Phys Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
- Qing L, Huai Y Z, Yan C, et al. Phase transition, elastic and electronic properties of topological insulator Sb₂Te₃ under pressure: First principle study. *Chin Phys B*, 2016, 25: 026401–026407
- Li J, Yang Y, Feng G, et al. Adhesion and fracture toughness at α -Ti(0001)/TiC(111): A first-principles investigation. *Appl Surface Sci*, 2013, 286: 240–248
- Tyson W R, Miller W A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Sci*, 1977, 62: 267–276
- Jin N, Yang Y, Li J, et al. First-principles calculation on β -SiC(111)/ α -WC(0001) interface. *J Appl Phys*, 2014, 115: 223714–223725
- Li J, Yang Y, Feng G, et al. First-principles study of stability and properties on β -SiC/TiC(111) interface. *J Appl Phys*, 2013, 114: 163522–163533
- Zhao X, Zhang J, Liu S, et al. Investigation on grain refinement mechanism of Ni-based coating with LaAlO₃ by first-principles. *Mater Des*, 2016, 110: 644–652

补充材料

表 S1 α -Ti 和 TiB_2 的晶格常数(a, b, c)、体积、体模量和形成焓的计算结果和实验值的比较

表 S2 不同终端 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面的原子层间弛豫变化率

图 S1 Ti/ TiB_2 界面的结构示意图

图 S2 Ti 终端的 3 种堆垛顺序的界面结构示意图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Ti/TiB₂ 界面结合强度、稳定性和电子性质的第一性原理”

Investigation on adhesion strength, stability and electronic properties of Ti/TiB₂ interface by first-principles

XIONG HuiHui^{1*}, JIANG PingGuo¹, DU Zheng² & CHEN CongMei²

¹ School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

² National Supercomputing Center in Shenzhen (Shenzhen Cloud Computing Center), Shenzhen 518055, China

* Corresponding author, E-mail: xionghui8888@126.com

The adhesion strength between Ti and TiB₂, commonly employed in wear-resistant and oxidation-resistant coatings, depends on their interfacial properties. However, it is difficult to clearly understand the interaction of the Ti/TiB₂ interface at the atomic or even electronic scale through experimental methods. Therefore, the first-principles calculation has been employed to study the Ti/TiB₂ interface in this article.

First of all, properties of the Ti(0001) surface, TiB₂(0001) surface, and Ti(0001)/TiB₂(0001) interfaces were investigated by first-principles calculations based on density functional theory (DFT). Considering two termination and three possible sequences, six interface models were studied in this work. Additionally, the work of adhesion (W_{ad}), interface energy (γ_{int}), and electronic structure of these interfaces were calculated. The results show that the calculated bulk properties of Ti and TiB₂ are in good agreement with the experimental data and the values of other studies, indicating that the parameters used in our calculations are reliable. For the TiB₂(0001), the B-terminated surface is less stable than the C-terminated one at low $\Delta\mu_{Ti}$. The surface energy of the B-terminated surface decreases with increasing $\Delta\mu_{Ti}$, whereas the energy of the Ti-terminated surface increases. Consequently, the B-terminated surface is more stable when $\Delta\mu_{Ti} \geq -1.27$ eV/unit cell. The calculated W_{ad} results indicate that both of W_{ad} and interfacial separation (d_0) are affected by the termination and stacking sequences. The W_{ad} of the Ti/TiB₂ interfaces with B termination is larger than that of the ones with Ti termination, which suggests that the stability and adhesion strength of the former are better than that of the latter. For the Ti/TiB₂ interfaces with the same termination, the B-terminated hollow-stacked (BTH) interface and Ti-terminated hollow-stacked (TTC) interface are considered as the optimal ones. For the B-terminated interfaces, the W_{ad} of the interfaces with same terminations follows the order: hollow site (HS)>center site (CS)>top site (TS), while the interfacial separation exhibits the opposite sequence. The reason could be that each interfacial B atom of TiB₂(0001) side interact with three nearest-neighbor Ti atoms of Ti(0001) side in HS interface, which results in the strong interaction. While one interfacial B atom of TiB₂(0001) side interact with only one nearest-neighbor Ti atom of Ti(0001) side in the CS and TS interface, leading to the relatively weak interaction. Moreover, the γ_{int} of the interfaces with B-termination follows the sequence: HS<CS<TS, showing that the stability of the HS interface is better than that of the CS and TS ones. This is consistent with the analysis of the W_{ad} . In addition, for the entire range of Ti chemical potential, the BTH interface exhibits the smallest γ_{int} among the six different interfaces. Therefore, the BTH interface has the best stability and adhesion strength. The electron density, charge density difference and partial density of states (PDOS) indicate that the BTH interface primarily consists of Ti–B covalent bonds and Ti–Ti metallic bonds, and the Ti–B covalent bonds is mainly contributed from the hybridization between interfacial B 2p and Ti 3d orbitals.

Ti/TiB₂ interface, work of adhesion, interfacial energy, first principles

doi: 10.1360/N972017-00120