文章编号: 1007 - 4252(2024)05 - 0005 - 254 DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0035

TiN(100)/Al(100)界面性质和电子结构的第一性原理计算

孙士阳*,钱远近,黄胜保,徐平平,谭 心
(内蒙古科技大学 机械工程学院,包头 014010)

摘要: 本文采用第一性原理方法计算了 TiN 和 Al 的电子性质和弹性性能,分析了 TiN(100)/Al(100)界面的粘附功(W_{ad})、电子结构以及键合特性。计算结果表明,TiN 表现出一定的金属特性,主要由 Ti-3d 轨道上的电子贡献,而 Al 则呈现出显著的导体特性。此外,TiN 和 Al 均具有各向异性,TiN 的抗变形能力显著高于 Al,而 Al 的横向变形能力则强于 TiN。本文考虑了 Al-on-N 联结和 Al-on-Ti 联结两种界面模型。结果显示,Al-on-N 联结界面的粘附功为 1267 mJ/m^2,明显高于 Al-on-Ti 联结界面的粘附功(952 mJ/m^2),表明 Al-on-N 联结界面的粘附强度更强。其原因在于 Al-on-N 联结界面的键合机制主要依赖于强 Al3sp-N2sp 极性共价键的相互作用。本研究结果为解释 TiN 和 Al 界面的粘附强度和稳定性提供了理论依据。

关键词: TiN/Al 界面; 弹性性能; 粘附强度; 电子结构; 第一性原理计算
中图分类号: TB333 **文献标志码:** A

First-principles calculations of interfacial properties and electronic structure of the TiN (100)/Al (100) interface

SUN Shiyang*, QIAN Yuanjin, HUANG Shengbao, XU Pingping, TAN Xin
(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: This study employs first-principles methods to calculate the electronic properties and elastic performance of TiN and Al, and analyzes the work of adhesion (W_{ad}), electronic structure, and bonding characteristics of the TiN(100)/Al(100) interface. The calculations reveal that TiN exhibits certain metallic properties, primarily contributed by electrons in the Ti-3d orbital, while Al displays significant conductive characteristics. Furthermore, both TiN and Al demonstrate anisotropy, with TiN showing significantly higher resistance to deformation compared to Al, while Al exhibits stronger lateral deformation capability than TiN. This study considers two interface models: Al-on-N connection and Al-on-Ti connection. Results indicate that the work of adhesion for the Al-on-N connection interface is 1267 mJ/m^2, notably higher than that of the Al-on-Ti connection interface (952 mJ/m^2), suggesting stronger

收稿日期: 2024-07-08; **修订日期:** 2024-08-13
基金项目: 内蒙古自然科学基金(2023MS05042; 2020LH08009); 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY20099).
作者简介: 孙士阳(1982-),男,山东省枣庄市人,博士,副教授,主要研究方向为计算材料学,纳米结构与器件等(E-mail: sunshy_pyz@126.com).

adhesion strength in the Al-on-N connection interface. This is attributed to the bonding mechanism of the Al-on-N connection interface, which primarily relies on the interaction of strong Al3sp-N2sp polar covalent bonds. The findings of this study provide a theoretical basis for explaining the adhesion strength and stability of the TiN and Al interface.

Key words: TiN/Al Interface; Elastic Properties; Adhesion Strength; Electronic Structure; First-principles Calculations

0　引言

铝及其合金具有重量轻、耐腐蚀、导热性能好等优点，广泛应用于航空航天、船舶、汽车、高速铁路、电子等工程领域[1-4]。但由于其强度、硬度以及耐磨性相对较低，在高温环境下性能容易下降，限制了其在耐磨领域的应用[2,3]。因此，在铝合金表面制备耐磨涂层具有重要的意义。

目前，铝合金表面制备耐磨涂层的方法主要包括等离子喷涂、激光沉积、化学气相沉积等。Yu 等人[7]采用等离子喷涂方法在 6061 铝合金上制备了 Al_2O_3-13% TiO_2(AT13) 增强镍基复合涂层。与基体相比，添加 10%AT13 的复合涂层的平均显微硬度提高了 11 倍以上，最高达到 1250.81 $HV_{0.2}$。平均摩擦系数和磨损率降低了 66%和四个数量级，分别为 0.17 和 8.99×10 mm^3($N^{-1}\cdot m^{-1}$) ，耐磨性显著增强。Zhang 等人[8]采用激光沉积技术在 2A70 高强铝合金表面成功制备了不同质量百分比(20%、40%、60%) 的 TiC 颗粒增强铝基复合涂层。发现 TiC 颗粒对熔池的“搅拌”作用可以有效地减少气孔缺陷。TiC 含量为 40%的涂层抗剪强度最高以及耐磨性最好。涂层中的主要相为 α-Al 和 TiC，弥散分布的 TiC 颗粒有效地阻止了异物压入涂层，从而提高了涂层的耐磨性。Xu 等人[9]采用高速激光熔覆技术在 ZL205A 铝合金上制备了 18Ni300+XLa_2O_3(X=0.5，1，1.5，2wt%) 涂层。发现 La_2O_3 的添加改善了成形形貌，细化了熔壳的显微组织，显著提高了熔壳的力学性能。与 18Ni300 相比，硬度提高 47%。Fu 等人[10]通过等离子电解氧化和化学气相沉积方法在铝上制备陶瓷基超疏水涂层。发现与裸铝相比，制备的超疏水涂层的腐蚀电流密度减小了 3 个数量级，缓蚀效率高达 99.76%，表现出极好的机械耐久性。

近年来，TiN 因其熔点高、硬度高、摩擦系数低、耐腐蚀性强等优点[11]，被广泛应用于铝合金工件的表面涂层。Davoodi 等人[12]研究了在 pH = 7 的 0.6 M NaCl 电解液中，单层氮化钛(TiN) 涂层和镀有镍磷(NiP) 中间层的 TiN 涂层在 Al 6061-T6 基体上的腐蚀行为。结果发现，复合涂层铝合金表现出比单层 TiN 涂层试样更高的耐腐蚀性。pH 对腐蚀电流密度的影响最大，其次是温度和氯离子浓度，与酸性溶液相比，碱性环境中的腐蚀电流密度降低了 25 倍。Shi 等人[13]研究了钴含量对 Ni-Co-P/TiN 涂层摩擦学和腐蚀性能的影响。结果发现，高 Co 含量的三元 Ni-Co23-P/TiN 涂层具有优异的耐磨损和耐腐蚀性能，可作为铝合金的最佳防护涂层。Davoodi 等人[14]采用响应面法(RSM) 研究了不同参数对 NiP/TiN 涂层后 Al 6061 合金基板对氧化锆球干滑动磨损行为的影响。结果表明，在铝基体上镀有 NiP/TiN 双相涂层，硬度提高了 24 倍。

涂层的优异力学性能都严格依赖于其特定的晶体结构和界面键合的性质[15]。因此，获得界面电子结构和键合信息对于理解和优化涂层的性能至关重要。在实际应用中，界面被埋在涂层中，这使得探索界面特性的实验过程变得复杂和困难。而第一性原理计算不仅可以构造各种界面构型，而且可以提供这些界面的电子结构和成键相互作用的信息[16]。因此第一性原理计算方法对于理解和改善涂层的性能起着关键作用。Yadav 等人[17]利用密度泛函理论计算了 Al/TiN 界面区的理想剪切强度。结果表明，Al/TiN 的剪切性能在很大程度上取决于界面的化学性质。Zavodinsky 等人[18]利用密度泛函理论和赝势方法研究了层状 TiN/ZrN 结构的粘附性。结果表明，TiN/ZrN 的粘附性取决于界面结构。Wang 等人[19]采用第一性原理计算研究了 WC 基底和 TiN 涂层的界面性质，发现 C-HCP-Ti 界面在所有界面结构中具有最高的成键强度(W_{ad} = 8.899 J/m^2) 。Yin 等人[20]计算了 36 个 TiN/VN 界面的能量学和电子结构，这些界面覆盖了 TiN 和 VN 的所有可能终端，并确定了最稳定的界面结构是那些保持界面

堆叠顺序的界面结构。Rao 等人[21] 通过第一性原理计算了 TiN/金刚石界面性质，揭示了过渡层 TiN 可诱导金刚石的石墨化倾向导致界面结合强度降低的机理。这些研究都证明了理论计算在界面结构研究中的重要性。这种方法弥补了传统实验缺乏原子分辨率的不足。然而，用第一性原理计算方法系统研究 TiN 与 Al 界面关系的报道很少。

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算，系统研究了 TiN 和 Al 的电子性质和弹性性能，以及 TiN(100)/Al(100) 界面性质、电子结构和键合特性，为 TiN 涂层在 Al 基材料中的应用提供了理论依据。

1 计算方法

计算工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算程序软件包(VASP)[22] 进行。离子核与价电子之间的相互作用采用电子投影增强波(PAW)方法来描述[23]；电子之间的交换相关势采用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)方法来描述[24]；采用共轭梯度法对几何结构进行优化[25]；并用 Helleman-Feyman 力作为收敛判据，精度设置 0.02 eV/Å；电子占据率采用 Methfessel-Paxton 方法来计算[26]，其中 Smearing 的展宽优化后确定为0.05 eV；电子自洽迭代矩阵对角化时选用直接求逆的残量最小化算法 RMM-DIIS 算法[27]，电子自洽循环迭代精度设置为 1.0×10^{-5} eV；平面波截断能选取 500eV；布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 方法划分[28]。TiN 和 Al 价电子分别为 Ti-$3s^2$ $3p^6$ $3d^2$ $4s^2$，N-$2s^2$ $2p^3$，Al-$2s^2$$2p^6$$3s^2$$3p^1$。优化晶格常数与计算弹性常数时采用 13×13×13 点网格，使用 7×7×1 点网格进行表面和界面计算。

2 结果与讨论

2.1 体相性质

TiN 属于典型的 NaCl 结构，具有面心立方(fcc)晶格，空间群为 Fm-3m(编号 225)。每个晶胞包含 4 个 Ti 原子和 4 个 N 原子，其中 Ti 原子位于面心立方结构的顶点和面心位置，而 N 原子则位于八面体空隙位置，这种分布使整个晶体具有中心对称性。Ti-N 键的长度均为 2.13 Å[29]，如图 1(a)所示。铝(Al)的晶体结构也属于面心立方(fcc)晶格，空间群同样为 Fm-3m，铝原子排列在面心立方结构的晶格点上，每个晶胞中包含一个 Al 原子在八个顶点和六个面中心，共计有 4 个等效 Al 原子，这种分布使得整个晶体具有中心对称性，如图 1(b)所示。为了在计算过程中使用正确的晶胞结构，需要对 Al 和 TiN 晶胞进行几何优化。在几何优化过程中，晶体原子是放松的，但其原有的晶体结构将被保持。

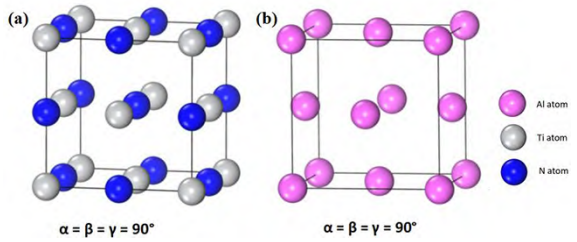

图 1 (a) TiN 和(b) Al 的弛豫晶体结构

Fig. 1 Relaxation crystal structure of (a) TiN and (b) Al

为了验证计算方法的可靠性，采用 GGA-PBE 算法计算了 TiN 和 Al 的体相性质，包括晶格常数(a)、弹性常数(Cij)以及体积模量(K)。将优化后的晶格常数、弹性常数以及体积模量与其他学者的实验值进行了比较，结果如表 1 所示。很明显，计算结果与其他已发表的参考文献吻合良好，证明本研究设置的仿真参数是可以接受的。

表 1 TiN 和 Al 的晶格常数(a)、体积模量(K)和弹性常数(Cij)

Table1 Lattice constant (a), bulk modulus (K), and elastic constant (Cij) of TiN and Al

		a/Å	K/GPa	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
TiN	Present work	4.245	294.36	612.47	135.15	180.44
	Ref. [30]	4.237	278	598	118	159
	Ref. [31]	4.238	318	625	165	163
Al	Present work	4.039	79.787	112.588	63.386	28.271
	Ref. [32]	4.040	78.44	108.61	63.36	34.57
	Ref. [33]	4.040	76	114	61	25

2.1.1 TiN 体性质

对体相 TiN 的基本性质进行计算，图 2 描述了 TiN 的能带结构(Band Structure)、态密度(Density of States-Dos)以及电子局域函数(ELF)，其中虚线代

表费米能级。在图 2(a) 中,跨越费米能级的能带显示出 TiN 具有一定的金属特性; 在图 2(b) 电子局域函数图中,N、Ti 之间的电子局域化程度经历由高到低再到高的一个过程,原子内部有高的电子局域化区域,表明其共价键性质; 在图 2(c) 中,TiN 表现出一定的金属特性,主要由 Ti-3d 轨道上的电子贡献,这与能带结构中表现出的金属性质一致。Ti-3d 和 N-2p 轨道在-8.5 ~ -2.5 eV 的能量范围内具有相同的峰形和峰幅,即 Ti 和 N 原子之间存在轨道杂化,这表明共价键的出现。在-17 eV 和-14 eV 之间,Ti-3d 轨道与 N-2s 轨道相互作用弱。可以看出,在 fcc-TiN 体相中存在极性共价键和金属键。

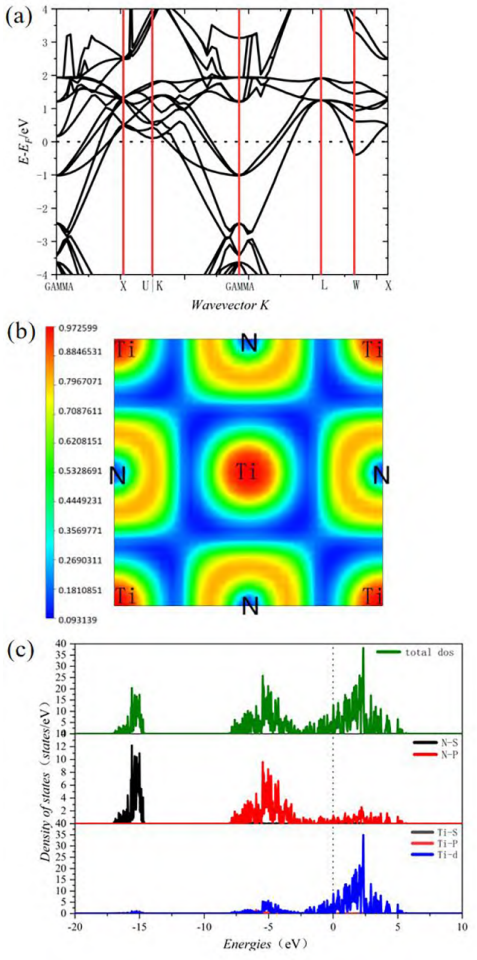

图 2　TiN 的(a) 能带结构、(b) 电子局域函数、(c) 态密度

Fig.2 (a) band structure, (b) electron localization function, (c) density of states of TiN

弹性常数是表征材料弹性的量,对于不同的单晶体而言,弹性常数的数量不相同,而且体系的对称性也在一定程度上决定了弹性常数的数量[34]。在三向应力状态下,材料共有 36 个弹性常数 C_{ij}(i=1-6,j=1-6) 。本文所选择的 TiN 和 Al 体系模型属于立方晶系,具有高度对称性,只有三个独立的晶体弹性常数,分别体现在 [100],[111] 和 [011] 三个方向上的抗变形能力。TiN 和 Al 晶体的弹性刚度常数 C_{ij} 与弹性柔度常数 S_{ij} 完全相似,且 $S_{ij}=C_{ij}^{-1}$。故 TiN 和 Al 晶体结构的弹性模量可以用两种方法估计,即 Voigt 法[35] 和 Reuss 法[36]。计算 TiN 和 Al 晶体的体积模量(K) 和剪切模量(G) 公式为:

$$K_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{K_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (2)$$

$$K = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (4)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{1}{5}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

其中下标值 V 和 R 分别表示 Voigt 和 Reuss 平均值。K 和 G 是 Voigt 和 Reuss 平均值对应的算术平均值,称为 Hill 近似或 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 平均值[37]。

杨氏模量(E) 和泊松比(ν) 可以如下获得:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (8)$$

由 Born[38] 力学稳定性条件可知,弹性常数可作为判断体系稳定性的依据,对于高度对称的立方晶系,若同时满足 $C_{11}>0$,$C_{44}>0$,$C_{11}-C_{12}>0$ 和 $C_{11}+2C_{12}>0$ 四个条件,则认为体系能够稳定存在。由表 1 和表 2 所示,TiN 晶体结构满足 Born 力学稳定性条件,说明可以稳定存在。

表 2 TiN 的弹性模量

Table2 The elastic modulus of TiN

总弹性模量/GPa						
方向	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	612.47	135.15	135.15	0	0	0
YY	135.15	612.47	135.15	0	0	0
ZZ	135.15	135.15	612.47	0	0	0
XY	0	0	0	180.44	0	0
YZ	0	0	0	0	180.44	0
ZX	0	0	0	0	0	180.44

表 3 TiN 的弹性性质

Table3 The elastic properties of TiN

平均方案	体积模量(K)	杨氏模量(E)	剪切模量(G)	泊松比(ν)
Voigt	294.26 GPa	496.58 GPa	203.73 GPa	0.21874
Reuss	294.26 GPa	489.08 GPa	199.95 GPa	0.22299
Hill	294.26 GPa	492.83 GPa	201.84 GPa	0.22086

表 4 TiN 弹性模量的变化

Table4 Changes in the elastic modulus of TiN

	杨氏模量(E)		线性压缩性		剪切模量(G)		泊松比(ν)	
	E_{min}	E_{max}	β_{min}	β_{max}	G_{min}	G_{max}	V_{min}	V_{max}
Value	449.45 GPa	563.61 GPa	1.1328 TPa−1	1.1328 TPa−1	180.44 GPa	238.66 GPa	0.15185	0.31186
Anisotropy	1.254		1.0000		1.323		2.0538	
Axis	0.5774	0.0000	0.0000	0.9239	0.0000	0.7071	0.7071	0.7071
	0.5774	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	−0.0003	−0.0000	−0.0000
	0.5773	1.0000	1.0000	0.3827	1.0000	0.7071	−0.7071	−0.7071
Second axis					−0.9397	0.7071	0.0000	−0.7071
					0.3420	−0.0005	1.0000	0.0002
					−0.0000	−0.7071	−0.0000	−0.7071

TiN 晶体结构的弹性性质的计算结果列于表 3 中，体积模量 K 值反映了材料的压缩性能，TiN 晶体的 K 值为 294.26 GPa，说明 TiN 晶体不易被压缩。泊松比 ν 是材料横应变与纵应变的比值，晶体的韧脆性可以用泊松比进行大致判定，当值越大，材料韧性越好，韧脆转变的临界值为 0.26。此外，材料体积模量与剪切模量的比值 K/G 也可用于判断材料的韧脆性[39]：即当 K/G 的值大于 1.75 时，材料表现为韧性，比值越大，韧性越好，反之材料就呈脆性，而金属材料由于韧性较好，其值大于 1.75。对于衡量材料的韧脆性问题，还可以用 $C_{12}-C_{44}$[40] 来判断，其值若小于 0，则呈现脆性；反之为韧性。如表 1 和表 3 所示，TiN 的泊松比 ν 为 0.22086，K/G 的值为 1.40，$C_{12}-C_{44}$的值小于 0 都可以说明 TiN 是一种脆性材料。杨氏模量 E 是表征材料刚度的重要参数，其值越大，刚度越大，材料塑性越差[41]，TiN 的杨氏模量值为 492.83 GPa，奥氏体不锈钢在常温下的杨氏模量值在 190 ~ 200 GPa 之间。可以看出，TiN 的杨氏模量值远远大于奥氏体不锈钢的杨氏模量值，说明 TiN 具有较强的抗弹性变形能力。

TiN 晶体结构弹性模量的变化如表 4 所示，除线性压缩性外，所有其它性质都表现为各向异性。为了更直观地反映 TiN 的各向异性，采用 ELATE[42] 分析了 TiN 晶体弹性模量的空间依赖性。杨氏模量、线性压缩性、剪切模量和泊松比的空间相关性分别如图 3 所示。各向同性越强，三维图形越接近球形[43]。图 3(a) 显示了 TiN 体相在三个正交平面上杨氏模量的三维球面图和二维投影图。由表 4 可知，杨氏模量各向异性值为 1.254，且在三个方向上均相同。如果三维视图更接近球形，则不存在各向异性，这表明材料更具有各向同性。各向异性系数 A 表明材料出现微裂纹的可能性，A 的值表示材料

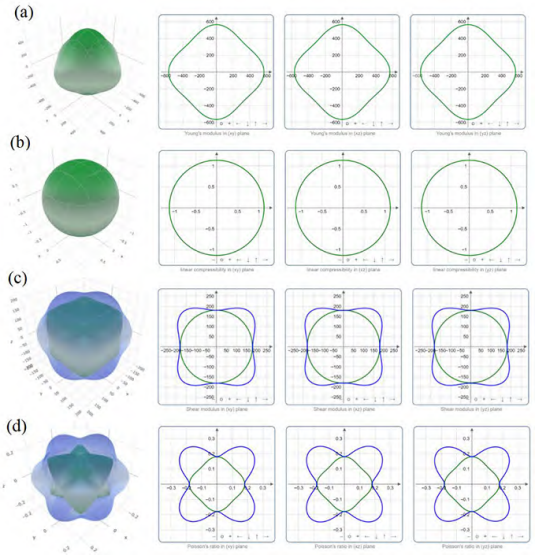

图 3　TiN 晶体的(a) 杨氏模量、(b) 线性可压缩性、(c) 剪切模量和(d) 泊松比的三维和二维视图

Fig.3 The 3D and 2D views of (a) Young´s modulus, (b) linear compressibility, (c) shear modulus, and (d) Poisson´s ratio of TiN crystal

各向异性的程度,当材料为各向同性时,A = 1。从图 3(b) 和表 4 可以看出,线性可压缩性的三维图形是一个非常规则的球体,(xy) 、(xz) 和(yz) 平面的二维图像也是规则圆,各向异性系数为 1,说明 TiN 体的线性可压缩性是各向同性的,其偏离各向同性的程度较小,因此其出现微裂纹的可能性较小。TiN 的剪切模量与泊松比在 x、y、z 方向具有较强的各向异性,如图 3(c) (d) 所示,其各向异性系数分别为 1.323 和 2.0538。结果表明,TiN 体相的弹性性质具有较强的各向异性和较高的对称性。TiN 的力学性能在特定的对称晶体取向上是相似的。这种对称性与 FCC 结构的高度对称性有关,FCC 结构具有四个斜向立方体的三重旋转轴[111][44]。

2.1.2Al 体性质

对体相 Al 的基本性质进行计算,图 4 描述了 Al 的能带结构、态密度以及电子局域函数,其中虚线代表费米能级。从图 4(a) 看出在费米能级附近,有能带穿越费米能级形成范围较宽的导带,表现出明显的导电性; 图 4(b) 为体相 Al 的电子局域化函数,Al 与 Al 之间共享电子,形成电子气,这也是金属键的重要特征; 图 4(c) 为体相 Al 的态密度,Al 晶体态密度显示费米能级面上存在一定的值,这从态密度角度上说明 Al 呈现出明显的导体特性。

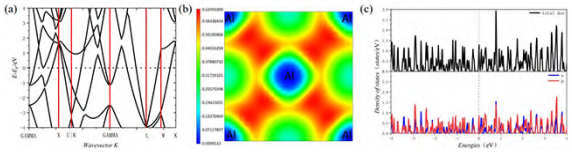

图 4　Al 的(a) 能带结构、(b) 电子局域函数、(c) 态密度

Fig. 4(a) band structure, (b) electron localization function, (c) density of states of Al

如表 1 和表 5 所示,Al 晶体结构满足 Born[38] 力学稳定性条件,说明可以稳定存在。Al 晶体结构弹性性质的计算结果列于表 6 中,Al 晶体的 K 值为 79.787 GPa,而 TiN 晶体的 K 值为 294.26 GPa,表明 TiN 的抗外压能力强于 Al。如表 1 和表 6 所示,Al 的 K/G 值为 2.98 大于 1.75,$C_{12}-C_{44}$的值为正值,且 Al 的泊松比 ν 值为 0.34926,都能反映 Al 是一种韧性金属材料,具有很强的延展性,而 TiN 的泊松比 ν 值为 0.22086,表明 Al 的横向变形能力强于 TiN。Al 的杨氏模量 E 值为 72.161 GPa,而 TiN 的杨氏模量值为 492.83 GPa,这表明 TiN 的抗变形能力远远高于 Al。

表 5　Al 的弹性模量

Table5 The elastic modulus of Al

	总弹性模量/GPa					
方向	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	112.588	63.386	63.386	0	0	0
YY	63.386	112.588	63.386	0	0	0
ZZ	63.386	63.386	112.588	0	0	0
XY	0	0	0	28.271	0	0
YZ	0	0	0	0	28.271	0
ZX	0	0	0	0	0	28.271

表 6　Al 的弹性性质

Table6 The elastic properties of Al

平均方案	体积模量(K)	杨氏模量(E)	剪切模量(G)	泊松比(ν)
Voigt	79.787 GPa	72.312 GPa	26.803 GPa	0.34895
Reuss	79.787 GPa	72.011 GPa	26.679 GPa	0.34958
Hill	79.787 GPa	72.161 GPa	26.741 GPa	0.34926

表 7 Al 弹性模量的变化

Table7 Changes in the elastic modulus of Al

	杨氏模量(E)		线性压缩性		剪切模量(G)		泊松比(ν)	
	E_{min}	E_{max}	β_{min}	β_{max}	G_{min}	G_{max}	V_{min}	V_{max}
Value	66.925 GPa	75.854 GPa	4.1778 TPa^{-1}	4.1778 TPa^{-1}	24.601 GPa	28.271 GPa	0.29824	0.39508
Anisotropy	1.133		1.0000		1.149		1.3247	
Axis	0.0000	0.5774	0.0000	0.0000	0.7071	0.0000	0.7071	0.7071
	1.0000	0.5774	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	−0.0002	−0.0004
	0.0000	0.5773	1.0000	1.0000	−0.7071	1.0000	0.7071	−0.7071
Second axis					−0.7071	0.7660	0.7071	0.0002
					−0.0002	0.6428	−0.0006	1.0000
					−0.7071	−0.0000	−0.7071	−0.0003

Al 晶体结构弹性模量的变化如表 7 所示，除线性压缩性外，所有其它性质都表现为各向异性。为了更直观地反映 Al 的各向异性，采用 ELATE [42] 分析了 Al 晶体弹性模量的空间依赖性。杨氏模量、线性压缩性、剪切模量和泊松比的空间相关性分别如图 5 所示。图 5(a) 显示了 Al 晶体在三个正交平面上的杨氏模量的三维球面图和二维投影图，由表 7 可知，杨氏模量各向异性值为 1.133，且在三个方向上均相同。从图 5(b) 和表 7 可以看出，线性可压缩性的三维图形是一个非常规则的球体，(xy) 、(xz) 和(yz) 平面的二维图像也是规则圆，且各向异性系数值为 1，说明 Al 晶体的线性可压缩性是各向同性的，其偏离各向同性的程度较小，因此其出现微裂纹的可能性较小。Al 的剪切模量在 x、y、z 方向具有较强的各向异性，如图 5(c) 所示，其各向异性为 1.149。泊松比 v 常用来评估材料晶体结构的抗剪切稳定性，如表 6 和表 7 所示，Al 泊松比为0.34926，其各向异性为 1.3247，说明 Al 的泊松比在 x、y、z 方向具有一定的各向异性，也说明金属 Al 韧性较好，如图 5(d) 所示。结果表明，Al 晶体的弹性性质具有较强的各向异性和较高的对称性。

Al 的力学性能在特定的对称晶体取向上是相似的。这种对称性与 FCC 结构的高度对称性有关，FCC 结构具有四个斜向立方体的三重旋转轴[11] [44]。

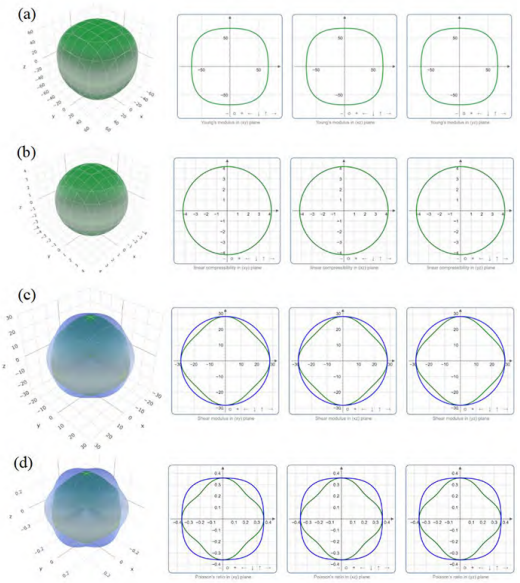

图 5 Al 晶体的(a) 杨氏模量、(b) 线性可压缩性、(c) 剪切模量和(d) 泊松比的三维和二维视图

Fig.5 The 3D and 2D views of (a) Young's modulus, (b) linear compressibility, (c) shear modulus, and (d) Poisson's ratio of Al crystal

2.2 表面收敛测试

在周期性边界条件下，建立了表面和界面模型。在研究界面性质之前，需要先确定 Al 和 TiN 表面模型的合适原子层数，以保证表面深处的原子呈现体相原子特征。但是表面模型的原子层数越厚，则将迅速增加硬件资源和计算时间的消耗。因此，需要对 Al 和 TiN 的表面原子层数进行收敛性测试。其界面结构选择 TiN 基底表面能最低的(100) 表面，其表面能值为 1.25 J/m^2(相较于其他低指数面) ，同

时选择晶格匹配度较高的 Al(100) 晶面。表面和界面模型中分别填充了 20 Å 的真空层,以抵消表面原子的相互作用。

7 层原子 Al 和 TiN 的表面模型示意图如图 6 所示。对于非极性表面,可通过分析其表面能随原子层数的变化趋势来判断。此外,表面模型的两端自由面原子需保持一致以弱化偶极效应。为确定原子层数,采用计算表面能与原子层数之间的收敛关系方法。随着原子层的增加,当表面能逐渐达到收敛时,此时的原子层数则为最小原子层数。

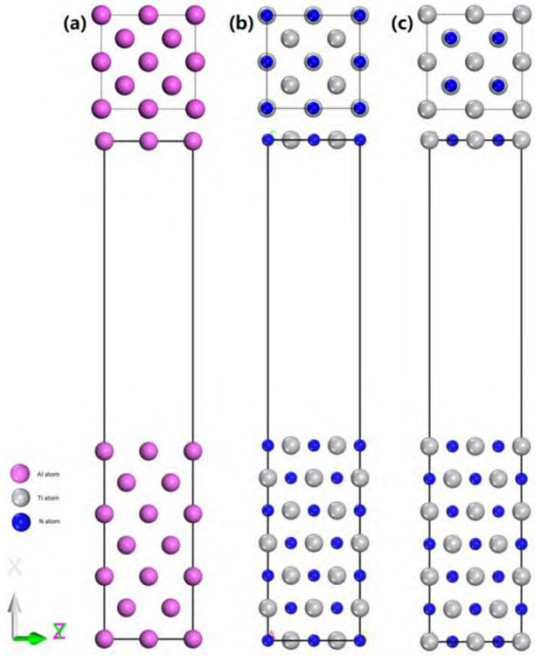

图 6　7 层原子 Al 和 TiN 表面模型示意图.(a) Al(100) 表面,(b) 和(c) TiN(100) 表面两种形式

Fig. 6 Schematic diagrams of the 7-layer atomic models of Al and TiN surfaces. (a) Al(100) surface, (b) and (c) two forms of the TiN(100) surface

Al(100) 和 TiN(100) 均为非极性表面,选择 N =3,5,7,9,11 层。通过表面能 σ 随 Al(100) 和 TiN(100) 原子层数的变化来判断呈现体相原子特征所需要的最小原子层数。表面能计算公式为:

$$\sigma = \frac{E_{slab} - \left(\frac{N_{slab}}{N_{bulk}}\right)E_{bulk}}{2A} \qquad (9)$$

式中: E_{slab} 和 E_{bulk} 分别为表面和体相模型的能量; N_{slab} 和 N_{bulk} 分别为表面模型与体相晶胞中原子的个数; A 为表面模型的接触面积。

Al(100) 和 TiN(100) 的表面能随原子层数的变化如表 8 所示。结果表明,当 Al(100) 和 TiN(100) 原子层数大于 5 层时,表面能分别收敛于 0.86 J/m^2 和 1.25 J/m^2。为了获得更高的计算精度,Al(100) 和 TiN(100) 都选择 7 层的原子层数用于计算。

表 8　Al(100) 和 TiN(100) 表面能随原子层数的变化 (J/m^2)

Table8 The variation of surface energy of Al (100) and TiN (100) with the number of atomic layers (J/m^2)

层数(N)	Al(100)	TiN(100)
3	0.91	1.26
5	0.86	1.25
7	0.86	1.25
9	0.86	1.25
11	0.86	1.25

2.3　界面性质

根据前面对单相表面的研究结果,最终选取了 TiN(100) /Al(100) 晶面结合方式,建立 7 层 TiN/7 层 Al 界面结构模型。为考察界面上原子间结合问题,以界面结合方式为例,考虑了 2 种界面结合模型,如图 7 所示,对于 TiN(100) /Al(100) 界面结合方式模型为 A 模型: 界面上以 Al-on-N 联结,B 模型: 界面上以 Al-on-Ti 联结。

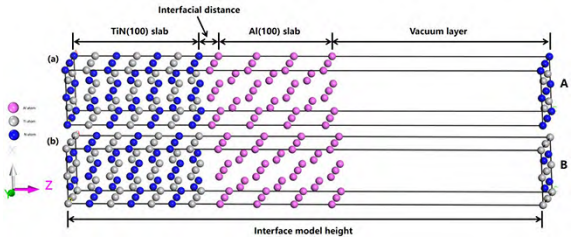

图 7　TiN(100) /Al(100) 界面模型示意图.(a) Al-on-N 联结,(b) Al-on-Ti 联结

Fig. 7 Schematic diagram of the TiN(100) /Al(100) interface model. (a) Al-on-N connection, (b) Al-on-Ti connection

界面粘附功(W_{ad}) 是界面结合性能的重要参数,取决于界面相邻分子间作用大小,界面粘附功越大,其界面更稳定。其计算公式[45] 如下:

$$W_{ad} = \frac{E_{TiN}^{slab} + E_{Al}^{slab} - E_{TiN/Al}^{interface}}{A} \qquad (10)$$

式中: E_{TiN}^{slab} 和 E_{Al}^{slab} 分别表示为 TiN 和 Al 表面模型的能量; $E_{TiN/Al}^{interface}$ 为 TiN(100) /Al(100) 界面模型的总能量; A 为界面的表面积。

计算结果如表 9 所示，TiN(100) /Al(100) 界面模型中，A 界面模型优化后结合进一步加强，界面间距由 2.240 Å 减小到 2.057 Å，界面模型高度从 27.172 Å 减小到 27.156 Å，表明这种结合方式利于界面的结合，形成了强界面键合。B 界面模型则相反，结合强度减弱，界面间距由 2.240 Å 增加到2.951 Å，界面模型高度从 27.172 Å 增加到 27.768 Å，说明这种堆叠方式不利于稳定界面结构的形成。A 界面模型的粘附功为 1267 mJ/m^2，明显高于 B 界面模型的粘附功(952 mJ/m^2) ，进一步说明 A 界面模型结合强度强于 B 界面模型。

表 9 不同界面模型的界面间距(d0) 、界面面积 A、各个界面总能、粘附功(Wad)

Table9 Interface spacing (d0) , interface area A, total energy of each interface, and adhesion work (Wad) of different interface models

界面	堆叠方式	d_0/Å	$A/Å^2$	总能/eV	W_{ad}/(mJ/m^2)
TiN(100) /Al(100)	Al-on-N	2.057	34.39470609	-645.23297	1267
	Al-on-Ti	2.951	34.39470609	-644.12359	952

为了更好地分析 TiN(100) /Al(100) 界面性质，采用差分电荷密度、电子局域函数、Bader 电荷和态密度(DOS) 来研究界面的电子结构和键合机制。

差分电荷密度是指当原子堆积成晶体以后，其构成的体系中电荷的重新分布。能够直观地反映电荷分布状态及键合能力。电荷密度差 $\Delta\rho$：

$$\Delta\rho = \rho_{TiN/Al} - \rho_{TiN} - \rho_{Al} \quad (11)$$

式中: $\rho_{TiN/Al}$ 为界面系统的总电荷密度; ρ_{TiN} 和 ρ_{Al} 分别为同一超级单体中孤立的 TiN 和 Al 板的电荷密度。

图 8 和图 9 分别展示了 TiN(100) /Al(100) 界面 Al-on-N 联结和 Al-on-Ti 联结模型优化后的界面电子性质。图 8(a) 的电子局域化函数切面图表明 N、Al 之间的电子局域化程度是一个由高到低的过程，界面 Al 原子内部电子离域化，说明界面层 Al 原子对自由电子的束缚能力减弱; 而图 9(a) 的电子局域化函数切面图表明 Ti、Al 之间的电子局域化程度是一个由低到高再到低的过程，界面 Al 原子内部电子离域化程度降低，说明界面层 Al 原子对自由电子的束缚能力相对增加。图 8(b) 和图 9(b) 的整体差分电荷密度图显示电荷的积累与耗散主要集中于界面原子层之间，Al、N、Ti 原子主要在界面一层原子有明显的电荷转移，对于 Al-on-Ti 界面，电荷积累主要发生在界面 Al 和 Ti 原子之间，而对于 Al-on-N 端界面，电荷积累明显发生在界面 N 原子附近。这种电荷积累是典型的极性共价键特征。图 8(c) 的差分电荷密度切面图表明 Al 原子与 Ti 原子的紧邻区域是电子的耗散区域，红色代表得电子，蓝色代表失电子。自由电子脱离了 Al 和 Ti 原子的束缚转移到 Al、N 与 Ti、N 原子之间的电子积累区域，其中 Al、N 原子之间的电子积累区域明显大于 Ti、N 原子之间的电子积累区域，这表明 Al、N 原子之间的电子积累区域不仅得到 Al 原子的自由电子转移而且还得到了 Ti 原子的自由电子转移，而 Ti、N 原子之间的电子积累区域只得到了 Ti 原子的自由电子转移。所以界面主要是靠 Al-on-N 极性共价键结合，其次是 Al-on-Ti 形成的金属键; 而图 9(c) 的差分电荷密度切面图则表明 Ti 原子的紧邻区域是电子的耗散区域，自由电子转移到 Al、Ti 与 Ti、N 原子之间的电子积累区域。所以界面主要是靠 Al-on-Ti 形成的金属键结合。

电荷布居分析(Bader) 计算结果显示，图 8 中界面处 N 原子得到 1.976608 个电子，Ti 原子失去 1.574003个电子，Al 原子失去 0.388534 个电子，与差分电荷密度分析结果一致; 而图 9 中 N 原子得到 1.590429 个电子，Ti 原子失去 1.672779 个电子，Al 原子得到 0.032875 个电子，因此 Al-on-Ti 界面模型电荷转移数量级明显低 Al-on-N 界面模型，进一步说明了 Al-on-N 联结界面模型结合强度要强于 Al-on-Ti 联结界面模型。

态密度(DOS) 是能带结构的一个可视化结果，它能直观地显示价带宽度，绝缘体能隙以及等多种特征，这些特征及它们的数量和强度有利于帮助人们理解电子结构的变化。

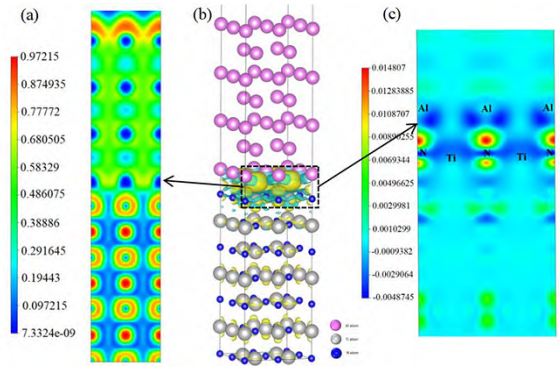

图 8　TiN(100) /Al(100) 界面 Al-on-N 联结模型示意图. (a) 电子局域函数，(b) 整体差分电荷密度图，(b) 差分电荷密度切面图

Fig. 8 Schematic diagram of the Al-on-N connection model at the TiN(100) /Al(100) interface. (a) Electron localization function, (b) Overall differential charge density plot, (c) Cross-sectional differential charge density plot

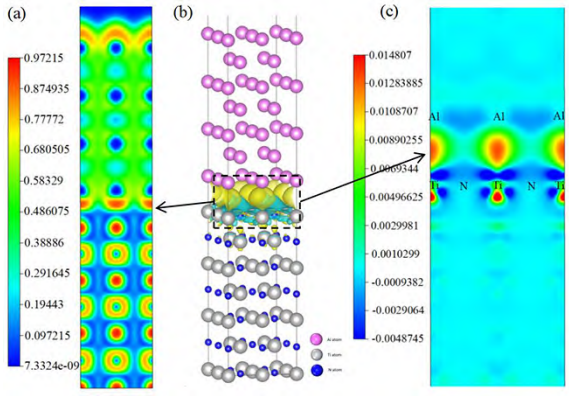

图 9　TiN(100) /Al(100) 界面 Al-on-Ti 联结模型示意图. (a) 电子局域函数，(b) 整体差分电荷密度图，(b) 差分电荷密度切面图

Fig. 9 Schematic diagram of the Al-on-Ti connection model at the TiN(100) /Al(100) interface. (a) Electron localization function, (b) Overall differential charge density plot, (c) Cross-sectional differential charge density plot

从态密度的计算结果可以看出界面处原子的成键性质，因此计算了如图 10 所示的 Al-on-N 联结和 Al-on-Ti 联结界面结构的层投影 DOS，其中虚线代表费米能级。在图 10 中，Al 侧界面处 Al 原子的态密度曲线不同于内部 Al 原子的态密度曲线，Ti 侧和 N 侧界面处原子的态密度曲线与内部也有所差异，表明界面的影响被限制在一到两个原子层内，离界面比较远的原子对界面的影响很小。

计算结果显示，对于 Al-on-N 联结的界面，界面 Al 板的电荷损耗相当局部化，而侧向 TiN 板的电荷损耗明显，显示出一组新的低能态(-17 ~ -14 eV) ，对应于 N2s 的形态，如图 10(a) 中红色虚线框所示。因此，界面 Al 和 N 原子有更多的重叠态，这有助于 N2sp 和 Al3sp 轨道的杂化，这种 Al3sp-N2sp 杂化对界面粘附起重要作用，这表明 Al-on-N 联结界面键合机制主要是强 Al3sp - N2sp 极性共价键相互作用。对于 Al-on-Ti 联结的界面，界面 Al 端的 DOS 没有明显变化。界面 Ti 的 DOS 在费米能级上呈现出更多的占据态，这是由 Al 的占据态引起的，因此，Al-Ti 联结界面键合机制主要是跨界面的 Al3sp-Ti3d 金属键相互作用。综上所述，Al-on-N 联结的界面以强 Al3sp-N2sp 极性共价相互作用为主，而 Al-on-Ti 联结的界面以 Al3sp-Ti3d 金属键为主。这就是两种界面模型表现出不同粘附强度的原因。再次说明了 Al-on-N 联结界面模型结合强度要强于 Al-on-Ti 联结界面模型。

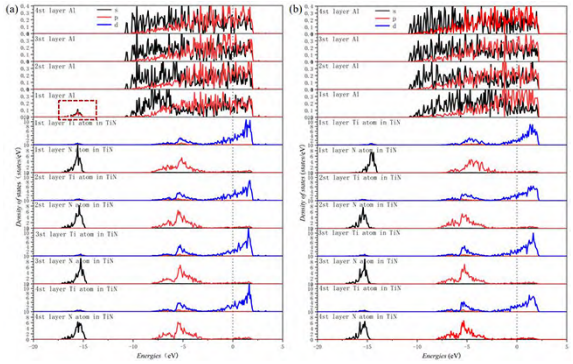

图 10　TiN(100) /Al(100) 界面结构的层投影 DOS. (a) Al-on-N 联结，(b) Al-on-Ti 联结

Fig. 10 Layer-projected DOS of TiN(100) /Al(100) interface structure. (a) Al-on-N connection, (b) Al-on-Ti connection

3　结论

本文采用第一性原理计算方法研究了 TiN 和 Al 的电子性质和弹性性能以及 Al 衬底与 TiN 涂层之间的界面性能。通过对粘附功、电子结构等性质进行分析，旨在揭示 TiN 和 Al 的本征性质以及两种界面类型的成键强度、稳定性和成键机理。所得结论如下:

1. TiN 体相表现出一定的金属特性，主要由 Ti-3d 轨道上的电子贡献，其化学键是金属键和极性共

价键的混合物。而 Al 体相则呈现出明显的金属导体特性，其化学键为金属键。

2.TiN 是一种脆性材料，而 Al 则是一种韧性金属材料。TiN 和 Al 的弹性性能都表现出了较强的各向异性和较高的对称性。TiN 的抗外压能力和抗变形能力显著高于 Al，而 Al 的横向变形能力则强于 TiN。弹性性能的对称性与其晶体结构的对称性有关。

3.界面间的结合强度可用 W_{ad} 来定性描述，界面粘附功越大，其界面更稳定。Al-on-N 联结界面的粘附功为 1267mJ/m^2，明显高于 Al-on-Ti 联结界面的粘附功(952mJ/m^2)，表明 Al-on-N 联结界面的粘附强度要强于 Al-on-Ti 联结界面。其原因在于 Al-on-N 联结界面的键合机制主要依赖于强 Al3sp-N2sp 极性共价键的相互作用，而 Al-on-Ti 联结界面则主要由 Al3sp-Ti3d 金属键相互作用构成。

本研究为 TiN 涂层在 Al 基材料中的应用提供了理论支持。

参考文献:

[1] Abdel-Gawad S A, Sadik M A, Shoeib M A. Preparation and properties of a novel nano Ni-B-Sn by electroless deposition on 7075-T6 aluminum alloy for aerospace application [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 1284-1292.

[2] Peng C, Cao G, Gu T, et al. The corrosion behavior of the 6061 Al alloy in simulated Nansha marine atmosphere [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 709-721.

[3] Jirón-Lazos U, Corvo F, De la Rosa S C, et al. Localized corrosion of aluminum alloy 6061 in the presence of Aspergillus niger [J]. International biodeterioration & biodegradation, 2018, 133: 17-25.

[4] Zhu Z, Hu Z, Seet H L, et al. Recent progress on the additive manufacturing of aluminum alloys and aluminum matrix composites: Microstructure, properties, and applications [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2023: 104047.

[5] Ko Y G, Hamad K. Annealing behavior of 6061 Al alloy subjected to differential speed rolling deformation [J]. Metals, 2017, 7(11): 494.

[6] Madhavi Y, Krishna L R, Narasaiah N. Corrosion-fatigue behavior of micro-arc oxidation coated 6061-T6 Al alloy [J]. International Journal of Fatigue, 2021, 142: 105965.

[7] Yu X, Jiang R, Gao Y, et al. Microstructure and wear-resistant behaviors of Al2O3-TiO2 reinforced Ni-based composite coating plasma-sprayed on 6061 aluminum alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2024: 131032.

[8] Zhang Y, Liu Y, Wang J, et al. Microstructure and wear resistance of direct laser-deposited TiC-enhanced aluminum-based composite coating for brake discs [J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 455: 129193.

[9] Xu Q, Zheng D, Chen X, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Laser Clad18Ni300 Coatings with La_2O_3 Addition on ZL205A Aluminum Alloy [J]. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2024, 18(2): 495-505.

[10] Fu J, Sun Y, Ji Y, et al. Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2022, 306: 117641.

[11] Boing D, de Oliveira A J, Schroeter R B. Limiting conditions for application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al_2O_3/TiN) coated cemented carbide grades in the turning of hardened steels [J]. Wear, 2018, 416: 54-61.

[12] Davoodi F, Ashrafizadeh F, Atapour M, et al. Anticorrosion performance of TiN coating with electroless nickel-phosphorus interlayer on Al 6061 alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127170.

[13] Shi L T, Hu J, Fang L, et al. Effects of cobalt content on mechanical and corrosion properties of electroless Ni-Co-P/TiN nanocomposite coatings [J]. Materials and Corrosion, 2016, 67(10): 1034-1041.

[14] Davoodi F, Atapour M, Ashrafizadeh F, et al. Dry sliding wear characteristics of NiP/TiN duplex coated aluminum alloy and wear analysis using response surface method [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 31(8): 6360-6372.

[15] Stampfl C, Freeman A J. Structure and stability of transition metal nitride interfaces from first-principles: AlN/VN, AlN/TiN, and VN/TiN [J]. Applied surface science, 2012, 258(15): 5638-5645.

[16] Martinez J, Sinnott S B, Phillpot S R. Adhesion and diffusion at TiN/TiO2 interfaces: A first principles study [J]. Computational Materials Science, 2017, 130: 249-256.

[17] Yadav S K, Ramprasad R, Misra A, et al. First-principles study of shear behavior of Al, TiN, and coherent Al/TiN interfaces [J]. Journal of Applied

Physics, 2012, 111(8) .

[18] Zavodinsky V G, Kabaldin Y G. Modeling study of adhesion in the TiN/Ti, TiN/ZrN, TiN/Ti/ZrN, and TiN/Zr/ZrN layered systems [J]. The Journal of Adhesion, 2018.

[19] Wang M, Liu Y, Chen H, et al. First-principles calculations of interfacial structure and properties between WC substrate and TiN coating based on density functional theory [J]. Coatings, 2022, 12(8): 1076.

[20] Yin D, Peng X, Qin Y, et al. Electronic property and bonding configuration at the TiN (111) /VN (111) interface [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(3) .

[21] Rao L, Liu H, Shao W, et al. Investigation on the interface characteristic between TiN and diamond by first-principles calculation [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 109: 108023.

[22] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational materials science, 1996, 6(1): 15-50.

[23] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical review B, 1994, 50(24): 17953.

[24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical review letters, 1996, 77(18): 3865.

[25] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. Reviews of modern physics, 1992, 64(4): 1045.

[26] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals [J]. physical review B, 1989, 40(6): 3616.

[27] Hamilton T P, Pulay P. Direct inversion in the iterative subspace (DIIS) optimization of open-shell, excited-state, and small multiconfiguration SCF wave functions [J]. The Journal of chemical physics, 1986, 84(10): 5728-5734.

[28] Maniopoulou A, Davidson E R M, Grau-Crespo R, et al. Introducing k-point parallelism into VASP [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(8): 1696-1701.

[29] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. First-principles study of metal/nitride polar interfaces: Ti/TiN [J]. Surface and Interface Analysis, 2003, 35(10): 835-841.

[30] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals [J]. Physical Review B, 2000, 62(4): 2899-2907.

[31] Kim J O, Achenbach J D, Mirkarimi P B, et al. Elastic constants of single-crystal transition-metal nitride films measured by line-focus acoustic microscopy [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(5): 1805-1811.

[32] 章雅平,唐荣奇,赵伊君.金属铝弹性常数从头计算的一种新方法 [J].国防科技大学学报,1992,(04): 82-85.

[33] Yadav S K, Ramprasad R, Wang J, et al. Strength of Cu-TiN and Al-TiN interfaces from first-principles [J]. arXiv preprint arXiv: 1606.08555, 2016.

[34] 李英民,马鸣檀,任玉艳等.稀土 La 掺杂 Mg2Si 的几何结构、弹性性能和电子结构的第一性原理研究 [J].材料工程,2020,48(04): 100-107.

[35] Voigt W. Lehrbuch der kristallphysik: (mit ausschluss der kristalloptik) [M]. BG Teubner, 1910.

[36] Reuss A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929, 9(1): 49-58.

[37] Anderson O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(7): 909-917.

[38] Eshelby J D. Dynamical theory of crystal lattices [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1955, 3(3): 231-231.

[39] Li Y, Gao Y, xiao B, et al. The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(17): 5242-5249.

[40] Fu C L, Wang X, Ye Y Y, et al. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo5Si3 by first-principles calculation [J]. Intermetallics, 1999, 7(2): 179-184.

[41] Tvergaard V, Hutchinson J W. Microcracking in Ceramics Induced by ThermalExpansion or Elastic Anisotropy [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 71(3): 157-166.

[42] Gaillac R, Pullumbi P, Coudert F X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(27): 275201.

[43] Setyawan W, Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools [J]. Computational materials science, 2010, 49(2): 299-312.

[44] Bachurin D V, Weygand D, Gumbsch P. Dislocation-grain boundary interaction in<1 1 1> textured thin metal

films [J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5232-5241.
[45] 李进春.金属/过渡金属碳化物界面势的反演及界面稳定性的理论研究 [D].北京科技大学,2015.