

TiN(111)/DLC 界面粘附功和电子结构的 第一性原理研究

汪科良, 周 晖, 张凯锋, 张延帅, 冯兴国, 贵宾华
(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理, 采用平面波赝势方法, 研究了 TiN(111)/DLC 界面的粘附功和电子结构, 阐明了 TiN 过渡层改善金属基体和 DLC 薄膜结合性能的内在机理。根据 TiN(111)面不同的表面终端 (Ti 终端和 N 终端) 和界面原子配位类型 (顶位、中心位和孔穴位), 构建和计算了 6 种可能的 TiN(111)/DLC 界面理论构型。结果表明: 当 TiN(111)以 Ti 原子为终端时, 中心位堆垛界面(Ti-center)的粘附功最大; 当 TiN 以 N 原子为终端时, 顶位堆垛界面(N-top)为最稳定的界面模型, 弛豫后的粘附功为 8.281 J/m^2 。差分电荷密度、分态密度、Mulliken 布居数的计算结果均表明: Ti-center 界面 Ti 原子和 C 原子形成的 Ti-C 键包含共价性和离子性; N-top 界面处 C 原子和 N 原子形成 C-N 共价键。相比之下, N-top 模型更有可能在 TiN/DLC 界面中出现。

关键词: 第一性原理; TiN(111)/DLC 界面; 粘附功; 电子结构

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2017-08

类金刚石薄膜(diamond like carbon, DLC)具有高硬度、低摩擦系数和高耐磨的特性, 被广泛应用于切削工具、机械密封、磁性硬盘等领域, 为各类零件起到减磨保护作用^[1-4], 但内应力大, 膜基结合力差仍是 DLC 薄膜进一步扩大其应用领域的瓶颈因素^[5]。其中, 薄膜内应力主要来源于 2 部分, 一部分是在薄膜沉积过程中, 碳离子束轰击薄膜表面产生的压应力; 另一部分来源于基底与薄膜的热膨胀系数差异产生的热应力。高的内应力降低了基底与薄膜之间的结合力, 也限制了薄膜厚度^[6,7]。

在金属基体和 DLC 薄膜之间添加过渡层可显著降低薄膜内应力, 改善膜基结合性能。Sinha 等人^[8]在 Al 基体与 ta-C 薄膜之间沉积了一层 2 nm 厚的 TiN 过渡层, 并用高能 Ar^+ 和 C^+ 离子轰击, 在界面处形成 $(\text{AlTi})\text{N}_x\text{C}_y$ 相, 使 ta-C 薄膜的磨损寿命比没有过渡层的薄膜提高 3.3 倍。Madej 等^[9]研究表明 CrN 和 TiN 过渡层都能改善 DLC 薄膜的膜基结合性。Liu 等^[10]在钢基底和 DLC 薄膜之间加入 Ti/TiN 复合过渡层, 增加了薄膜与基体的结合力, 摩擦因数从 0.87 下降到 0.2。TiN 过渡层的引入能够改善膜基界面之间的热膨胀系数差异, 有效地减小薄膜内应力。除此之外, TiN 过渡层能够改善界面处的结构失配, 改变界面原子的

结合方式, 增强膜基结合性能。Feldbauer 等人^[11-14]利用第一性原理研究了 TiN 过渡层与金属基体的结合方式, 研究表明它们之间主要以 Al-N、Fe-N、Ti-N 化合键结合。而目前关于 DLC 与 TiN 过渡层界面的第一性原理研究还鲜有报道, TiN 过渡层和 DLC 薄膜界面处的结合方式、电子结构以及成键方式还尚不清楚, 有待进一步深入研究。

本研究利用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究 TiN(111)/DLC 界面的粘附性和电子结构。首先计算 TiN 和金刚石结构体的性质, 验证所选择计算方法的正确性; 然后计算原子层间弛豫变化率和表面能, 确定合适的原子层数; 最后利用弛豫后的 DLC 板块和 TiN(111)板块建立 TiN(111)/DLC 界面模型, 利用密度泛函理论计算界面原子结构、界面粘附功、差分电荷密度和态密度, 研究 TiN/DLC 界面可能存在的界面结构和成键状态, 为当前实验研究提供可靠的理论依据。

1 计算方法

本研究基于密度泛函理论的 CASTEP (Cambridge serial total energy package)软件包计算, 以超软赝势 (ultrasoft pseudopotential)实现离子实与价电子之间相互作用势, 原子赝势计算所考虑的外层价电子分别为

收稿日期: 2020-06-09

作者简介: 汪科良, 男, 1994 年生, 博士生, 兰州空间技术物理研究所真空技术与物理重点实验室, 甘肃 兰州 730000, E-mail: w1761818577@163.com

C: $2s^2 2p^2$, N: $2s^2 2p^3$, Ti: $3d^2 4s^2$; 电子间相互作用交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), 通过 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 函数进行交换相关势修正。经过测试, 当平面波截断能大于 330 eV, K 点大于 $6 \times 6 \times 6$ 时, TiN 和 diamond 总能已收敛, 为保证计算精度, 并结合已有文献[15, 16], 本研究平面波截断能取 500 eV, 体性质计算时 K 点取 $11 \times 11 \times 11$, 表面和界面计算时 K 点取 $11 \times 11 \times 1$, SCF 收敛条件设置为 1.0×10^{-6} eV/atom。采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法进行结构优化时, 能量的收敛条件为 1.0×10^{-6} eV/atom, 最大力、最大应力和最大距离的收敛条件分别为 0.3 eV/nm、0.02 GPa 和 0.001 nm。

2 结果与讨论

2.1 体性质

TiN 属于 Fm-3m 空间群, 面心立方点阵, 其理论晶格常数为 0.4238 nm, 每个晶胞中有 4 个 Ti 原子和 4 个 N 原子。金刚石的空间群为 Fd-3m(# 227), 理论晶格常数为 0.3567 nm, 每个晶胞含有 8 个 C 原子。为验证本研究所选计算方法的合理性, 利用 CASTEP 软件包分别计算 TiN 和 diamond 的晶格常数(a)、体积模量(B)和弹性常数(C_{ij}), 并将计算结果与实验值及他人的计算值相比较, 结果如表 1 所示^[17-24]。通过表 1 的相关数据可以明显看出, 本研究的计算值与他人的实验结果均较好地吻合, 说明所选计算方法的准确性。

2.2 表面原子层数和表面能

在研究界面模型之前, 首先要确保选择的表面板块足够厚, 可以体现出块体材料的性质。为了确定板块的层数, 通常采用以下 2 种方法: (1) 测试表面能和原子层数的收敛关系; (2) 测试结构优化后表面模型原子层间距弛豫变化率。随着原子层数的增加, 表面能或原子层间距弛豫变化率逐渐收敛, 此时的原子层数为板块的最小层数。

Gall 等人^[25]研究表明, TiN(111)面是 TiN 晶体的主要生长表面, 而且 Zhang 等人^[16]研究发现 Al/TiN(111)的粘附功比 Al/TiN(100)界面更大, 因此在界面模型中选择 TiN(111)面。对于 TiN(111)表面模型, 当原子层数为偶数时, 其上下表面分别为 Ti 原子和 N 原子, 可能产生偶极矩效应^[26]。因此, 分别测试奇数层 Ti 终端和 N 终端 TiN(111)表面模型的原子层间弛豫变化率(Δ_{ij}), 其计算公式为:

$$\Delta_{ij} = \frac{d_{ij} - d_{ij}^0}{d_{ij}^0} \quad (1)$$

式中, d_{ij} 和 d_{ij}^0 分别为弛豫后的原子层间距和未弛豫的原子层间距。表 2 为不同终端 TiN(111)表面原子层间距变化率。可以看到, Ti 终端 TiN 表面原子的弛豫主要发生在靠近表面的 3 层, N 终端 TiN 表面原子的弛豫主要发生在靠近表面的 2 层。相比于 Ti 终端 TiN(111)表面, N 终端 TiN(111)表面首层原子间距变化更大, 第 2 层原子间距变化远小于 Ti 终端 TiN(111)表面。随着原子层数的增加, 原子层间距变化率逐渐收敛, 对于 Ti 终端 TiN(111)表面, 当原子层数大于 7

表 1 TiN 和 diamond 的晶格常数(a)、体积模量(B)和弹性常数(C_{ij})

Table 1 Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B) and elastic constant (C_{ij}) of bulk TiN and diamond, and other theoretical and experimental results in references

Phase	Data resource	a /nm	B /GPa	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa
TiN	Present work	0.42463	273.19	629.73	94.92	189.15
	Ref.[17]	0.4245	249.29	607.21	115.13	166.76
	Ref.[18]	0.4246	249	579	129	180
	Ref.[19]	0.4237	278	598	118	159
	Exp. ^[20]	0.4238	318	625	165	163
Diamond	Present work	0.3566	430.73	1053.38	119.41	564.47
	Ref.[21]	0.357	429.7	1058.6	129.2	561.1
	Ref.[22]	0.357	442.8	1097.5	115.5	598.2
	Ref.[23]	-	487	1116	172	608
	Exp. ^[24]	0.3567	442	1079	124	578

表 2 不同终端 TiN(111)表面模型的原子层间距变化率

Table 2 Variation of atomic layer spacing in TiN(111) slab with different terminals (%)

Terminals	Interlayer	Slab atom layer, N				
		3	5	7	9	11
Ti	d_{12}	-7.10	-17.64	-8.32	-13.46	-9.54
	d_{23}	-	3.83	-0.73	2.69	0.49
	d_{34}	-	-	3.18	1.71	2.52
	d_{45}	-	-	-	-1.31	2.61
	d_{56}	-	-	-	-	0.24
N	d_{12}	-25.04	-33.52	-39.80	-38.91	-38.83
	d_{23}	-	9.54	25.37	25.69	3.59
	d_{34}	-	-	-8.48	-8.56	-8.64
	d_{45}	-	-	-	1.55	-0.33
	d_{56}	-	-	-	-	0.16

层时, 原子层间距变化已很小, 对于 N 终端 TiN(111) 表面, 原子层数大于 9 层时, 原子层间距变化也已足够小, 这和 Wang 等人^[17]的研究结果相一致。为进一步提高计算的准确性, 选择 11 层原子的 TiN(111) 表面模型。

对于 diamond 模型, 可以测试原子层数和表面能之间的收敛趋势, 以确定合适的表面原子层数。表面能计算公式为^[27]:

$$\gamma_s = \frac{E_{\text{slab}}(N) - NE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (2)$$

式中, $E_{\text{slab}}(N)$ 为表面模型的总能量, N 为表面模型包含的碳原子个数, E_{bulk} 为 diamond 模型中单个碳原子的能量, A 为表面模型的表面积。diamond(111) 表面能计算结果如表 3 所示, 当原子层数大于 8 层时, 表面能收敛于 5.82 J/m^2 。Qi 等人^[21]计算表明, 当原子层数大于 5 层时, 表面能收敛于 5.66 J/m^2 , 与本研究的计算值相一致。为了获得更高的计算精度, 选择 10 层原子的 diamond(111) 面用于计算。

表 3 不同原子层数的 diamond(111) 表面能

Table 3 Surface energies of diamond(111) surface with different atom layers

Number of layers, N	Surface energy/ J m^{-2}
2	5.66
4	5.77
6	5.80
8	5.82
10	5.82
12	5.82

对于非化学配比的 11 层 TiN(111) 表面模型, 其表面能计算公式为:

$$\gamma_{\text{surf}}^{\text{TiN}} = \frac{E_{\text{surf}}^{\text{TiN}} - N_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} - N_{\text{N}}\mu_{\text{N}}}{2A} \quad (3)$$

式中, $E_{\text{surf}}^{\text{TiN}}$ 为 TiN(111) 面的总能量, μ_{Ti} 和 μ_{N} 分别为 Ti 和 N 的化学势, N_{Ti} 和 N_{N} 分别为表面模型中 Ti 原子和 N 原子的个数, A 为表面模型的表面积。假设表面处 TiN 与内部体相的 TiN 取得平衡, 则存在表达式:

$$\mu_{\text{TiN}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} + \mu_{\text{N}}^{\text{slab}} \quad (4)$$

结合公式 (3) 可得:

$$\gamma_{\text{surf}}^{\text{TiN}} = \frac{E_{\text{surf}}^{\text{TiN}} - N_{\text{N}}\mu_{\text{TiN}}^{\text{bulk}} + (N_{\text{Ti}} - N_{\text{N}})\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}}}{2A} \quad (5)$$

在热力学中, TiN 的形成热 (ΔH_f) 可表达为:

$$\Delta H_f^{\text{TiN}} = \mu_{\text{TiN}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{N}}^{\text{bulk}} \quad (6)$$

由于 TiN 化合物比 Ti 单质和 N 单质更稳定, 即有不等式 $\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} \leq \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ 和 $\mu_{\text{N}}^{\text{slab}} \leq \mu_{\text{N}}^{\text{bulk}}$, 结合公式 (6) 可得: 不等式:

$$\Delta H_f^{\text{TiN}} \leq \mu_{\text{TiN}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} \leq 0 \quad (7)$$

由公式 (6) 计算得到的 $\Delta H_f(\text{TiN})$ 为 -4.045 eV/unit , 这和他人的计算结果 (-3.47 eV/unit ^[28]、 -3.94 eV/unit ^[29]) 相接近。由公式 (5)、(6) 和 (7) 可计算得到 TiN(111) 表面能, 如图 1 所示为 TiN(111) 表面能与 Ti 原子化学势差 ($\mu_{\text{TiN}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$) 之间的关系。从图 1 可以看到, TiN(111) 表面能不是一个常数, N 终端和 Ti 终端 TiN(111) 表面能的取值范围分别为

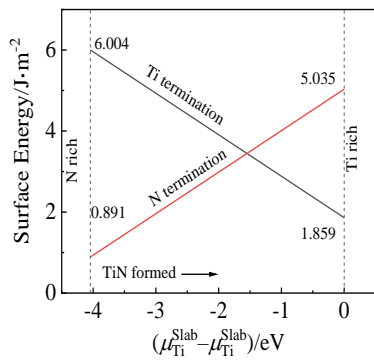


图 1 TiN(111)表面能与 Ti 原子化学势差($\mu_{\text{TiN}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}}$)之间的关系
Fig.1 Relationship between TiN(111) surface energy and ($\mu_{\text{TiN}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}}$)

0.891~5.035 J/m² 和 1.859~6.004 J/m²。在富 N 区域(即 $\mu_{\text{TiN}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} = -4.045$)，N 终端 TiN(111)表面能低于 Ti 终端 TiN(111)表面能；在富 Ti 区域，Ti 终端 TiN(111)有更低的表面能，意味着 Ti 终端 TiN(111)结构更加稳定。为了更全面地分析 TiN/DLC 界面的性质，分别对 Ti 终端和 N 终端 TiN(111)表面进行建模计算。

2.3 界面计算

2.3.1 界面结构

DLC 薄膜为非晶态薄膜，碳原子之间主要以 sp³ 杂化键和 sp² 杂化键结合，和金刚石有相似的微观结构，由于制备方式的不同，密度在 1.5~3.3 g/cm³ 范围内变化。一般来说，薄膜密度越大，sp³ 键含量越多，薄膜硬度越大，密度是表征 DLC 薄膜微观结构和性能的一个重要参数^[6]。已有很多研究^[15, 30, 31]利用 diamond(111)面代替 DLC 薄膜的结构，研究其界面性

质。为了获得密度更接近 DLC 薄膜的板块模型，本研究将 diamond(111)面的晶格常数扩大为 0.30 nm，并进行充分弛豫，将弛豫后的表面模型标记为 DLC。弛豫前后的表面模型如图 2 所示，可以看到，弛豫后原子的相对位置没有发生太大变化，c 轴长度由 0.8725 nm 减小到 0.8365 nm，密度由 2.766 g/cm³ 增加至 3.059 g/cm³，符合 DLC 薄膜的密度范围。李健^[15]也采用相同的方法用来计算 TiC(111)/DLC 界面的几何结构和电子结构，并取得了可信的结果。

根据表面收敛测试结果，将 10 层原子的 DLC 堆垛于 11 层原子的 TiN(111)之上，并在两自由表面间插入 1.5 nm 真空层，建立界面超晶胞模型。考虑到 TiN(111)面不同的表面终端和界面原子配位类型，构建了 6 种可能的 TiN(111)/DLC 界面理论构型(如图 3 所示)，分别为 N 终端中心位(N-center)、N 终端孔位(N-hollow)、N 终端顶位(N-top)、Ti 终端中心位(Ti-center)、Ti 终端孔位(Ti-hollow)和 Ti 终端顶位(Ti-top)。

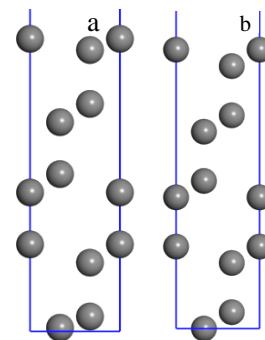


图 2 弛豫前后 DLC 表面模型

Fig.2 Unrelaxed (a) and relaxed (b) models of DLC surface

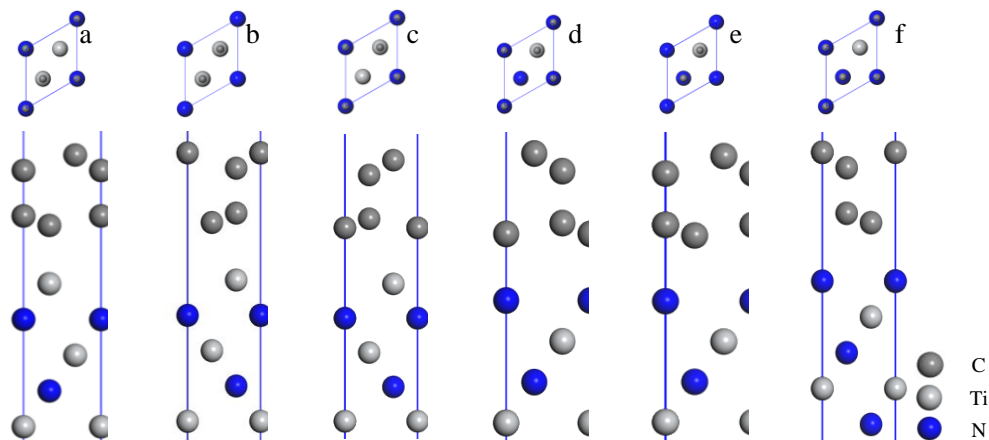


图 3 6 种 TiN(111)/DLC 界面

Fig.3 Six possible stacking sequences of TiN(111)/DLC interface: (a) Ti-top, (b) Ti-center, (c) Ti-hollow, (d) N-top, (e) N-center, and (f) N-hollow

2.3.2 粘附功

粘附功是分离 A 和 B 凝聚相界面,生成 2 个自由表面时所需的单位面积上的可逆功,是一种预测界面稳定性的重要参数。界面粘附功越大,说明界面更稳定^[32]。其计算公式为:

$$W_{ad} = (E_{TiN}^{slab} + E_{slab}^{DLC} - E_{interface}^{TiN/DLC})/A \quad (8)$$

式中, E_{TiN}^{slab} 和 E_{slab}^{DLC} 分别表示 TiN 和 DLC 表面模型的总能, $E_{interface}^{TiN/DLC}$ 为 TiN(111)/DLC 界面模型的总能, A 为界面的表面积。

图 4 为理论界面粘附功和界面距离(0.08~0.3 nm)之间的关系。可见,当界面间距增加时,粘附功先增加后减小,曲线最大值对应最佳界面距离和最大粘附功。当 TiN(111)表面以 Ti 元素为终端时,不同堆垛方式对界面粘附功影响不大, Ti-center 模型的粘附功最大;以 N 元素为终端时, N-top 模型粘附功最大。

表 4 为 TiN(111)/DLC 界面未弛豫和弛豫后的界面间距(d_0)、粘附功(W_{ad}),弛豫后界面间距发生微小改变,粘附功有所增加。TiN(111)的终端原子对界面粘附功影响较大,当 TiN(111)以 Ti 原子为终端时,堆

表 4 TiN(111)/DLC 界面未弛豫和弛豫后的界面距离(d_0)和粘附功(W_{ad})

Table 4 Calculated interfacial distance (d_0) and work of adhesion (W_{ad}) of the unrelaxed and relaxed TiN(111)/DLC interfaces

Interface	Unrelaxed		Relaxed	
	d_0/nm	$W_{ad}/J\ m^{-2}$	d_0/nm	$W_{ad}/J\ m^{-2}$
Ti-center	0.17	5.912	0.1623	6.842
Ti-hollow	0.17	5.036	0.1708	5.599
Ti-top	0.20	4.024	0.2090	4.640
N-center	0.17	0.926	0.1884	3.167
N-hollow	0.23	0.481	0.2498	2.781
N-top	0.14	6.587	0.1418	8.281

垛方式对界面粘附功影响较小,优化后的界面粘附功为 4.640~6.842 J/m²,其中 Ti-center 模型的粘附功最大。当 TiN(111)以 N 原子为终端时,堆垛形式对粘附功具有较大的影响,中心位、孔穴位和顶位的粘附功分别为 3.167、2.781 和 8.281 J/m²,顶位模型的粘附功最大。对比 6 种界面模型粘附功,可以看到 Ti-center 和 N-top 界面的粘附功最大,表明这 2 种界面模型更加稳定。

2.3.3 电子结构

界面的粘附强度及稳定性与界面电子结构密切相关,粘附功的计算结果表明, Ti-center 和 N-top 是最稳定界面,因此对这 2 种界面的电子结构进行分析。电子密度分布差可以揭示界面处原子成键特性,计算公式为:

$$\Delta\rho = \rho_{TiN(111)/DLC} - \rho_{TiN(111)} - \rho_{DLC} \quad (9)$$

式中, $\rho_{TiN(111)/DLC}$ 为 TiN(111)/DLC 界面的总电荷密度, $\rho_{TiN(111)}$ 和 ρ_{DLC} 分别为 TiN(111)和 DLC 的总电荷密度。

图 5 为 Ti-center 和 N-top 界面沿(110)平面的电子密度分布差分图。虚线为界面分界线,蓝色表示失去电子,红色表示得到电子,2 种模型的电荷再分配主要集中在界面原子处。对于 Ti-center 界面模型,界面处 C 和 Ti 原子之间存在电荷堆积,可以推测在界面处形成 Ti-C 键具有共价性。此外,界面 C 原子在 Ti-C 方向得到电子, Ti 原子失去电子,表面 Ti-C 键还有离子性。对于 N-top 界面模型,沿着 C-N 方向产生电荷堆积,具有明显的共价键特征。比较 Ti-center 和 N-top 界面电荷的积累程度, N-top 界面的电荷积累比 Ti-center 界面的电荷积累更突出,说明 C-N 键具有相对更多的共价键特征。

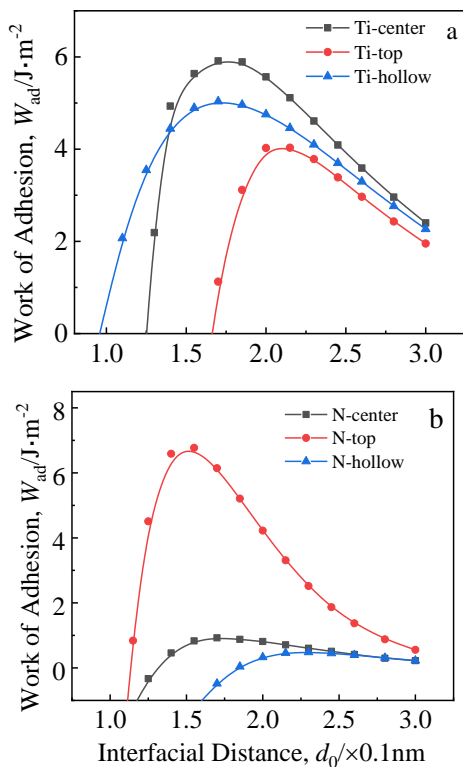


图 4 TiN(111)/DLC 界面粘附功和界面间距的关系

Fig.4 Relationship between work of adhesion and interface spacing for TiN(111)/DLC interfaces: (a) Ti terminal and (b) N terminal

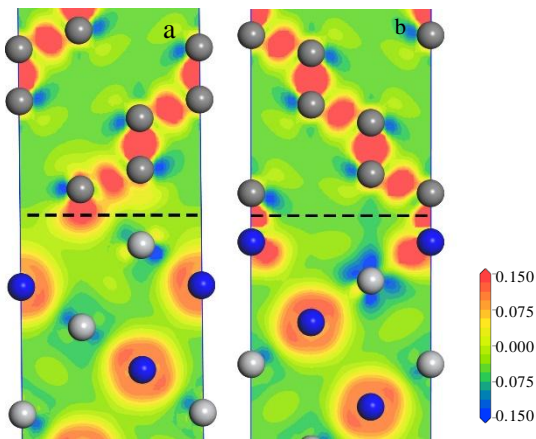


图 5 弛豫界面的电子密度分布差分图

Fig.5 Charge density differences for relaxed interface: (a) Ti-center and (b) N-top (the dotted line indicates the interface)

通过电荷差分密度图可以看到电荷转移主要在靠近界面的 2 层原子，为了进一步分析界面原子的电子结构，图 6a 给出了 Ti-center 界面中靠近界面处 4 层原子的分态密度。可以看到，界面 C 原子和 Ti 原子的态密度与内部原子有明显不同。在 -5~ -4 eV 范围内，界面 C 原子的 p 轨道的态密度值明显大于内部 C 原子，对应界面 Ti 原子的 3d 轨道态密度值小于内部 Ti 原子，表现出离子性。进一步观察发现，界面 C 原子和 Ti 原子在 -3~-2.5 eV 范围内出现新的峰，说明界面 C 的 p 轨道与 Ti 的 d 轨道存在明显的相互作用，具有共价键特征。相比于内部原子，界面 C 原子 p 轨道和 Ti 原子 d 轨道在费米能级处的态密度值都有所增加，说明界面处形成的 Ti-C 键中包含一定的金属性。

图 6b 为 N-top 界面中靠近界面 4 层原子的分态密度，TiN 中界面 N 原子与内部 N 原子的相比，p 轨道峰在 -8~-0.5 eV 范围内平坦化，说明电荷的转移具有局域化特征，主要发生在界面附近。其 s 轨道峰值向低能量处移动 1.5 eV，同时，DLC 中界面 C 原子与内部 C 原子相比，s 轨道峰值增加，导致两者态密度峰呈现出类似的形状，表明 C/N 界面处 C 的 s 轨道和 N 的 s 轨道相互作用形成共价键。此外。对比 TiN 内部 N 原子的态密度，界面处 N 原子在 -10 eV 处出现新的 s 轨道和 p 轨道峰值，且这些峰值与界面 C 原子的 s 轨道具有对应关系，进一步证实 N 终端 TiN/DLC 界面中形成了 C-N 共价键。

为了进一步探究界面的电荷转移和成键本质，采用 Mulliken 重叠布居研究界面构型中相应的原子。表 5 为 Ti-center 界面和 N-top 界面附近处原子的 Mulliken 布居数。可以看到电荷转移主要出现在靠近界面的 2

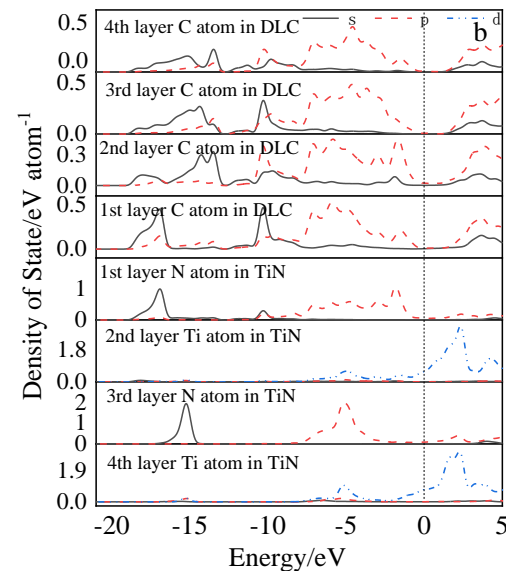
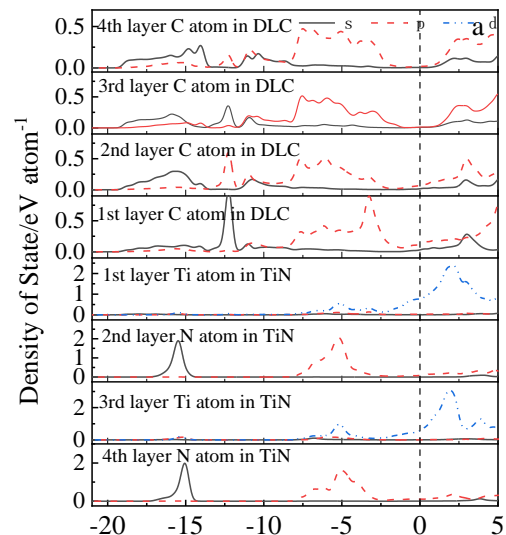


图 6 Ti-center 和 N-top 界面的分态密度

Fig.6 Partial density of states (PDOS) for Ti-center (a) and N-top (b) (the dotted line denotes the Fermi level)

层原子，这与电荷差分图和态密度的结果相一致。对于 Ti-center 界面，界面 C 原子得到电子，界面 Ti 原子失去电子，进一步分析 Ti-C 键的重叠布居数为 0.57，键长为 0.237 nm，相比于理想 TiC 晶体中的 Ti-C 键^[33](重叠布居数为 0.83，键长为 0.2176 nm)，界面处形成的 Ti-C 键的键长有所增加，离子性增强。对于 N-top 界面，界面 C 原子失去电子，这是由于界面 C 原子在 C-N 方向得到电子和 C-Ti 方向失去电子的综合结果(如图 5b 所示)，界面 N 原子相比于内部 N 原子得到电子，表明界面处形成 C-N 共价键。进一步发现，N-top 界面处形成 C-N 键的键长为 0.1418 nm，重叠布居数为 0.77，表明 C-N 键比界面处 Ti-C 键共价性更强，这和电荷差分密度分析的结果相一致。

表5 Ti-center 界面和 N-top 界面的代表性原子上的 Mulliken 布居数

Table 5 Mulliken charge on representative atoms of Ti-center and N-top interface

Interface	Atom	s	p	d	Total	Charge/e
Ti-center	C4	1.26	2.74	0	4	0
	C3	1.27	2.75	0	4.01	-0.01
	C2	1.3	2.84	0	4.14	-0.14
	C1	1.4	2.96	0	4.36	-0.36
	Ti1	2.19	6.3	2.67	11.16	0.84
	N2	1.68	4.06	0	5.74	-0.74
	Ti3	2.17	6.47	2.56	11.21	0.79
	N4	1.68	4.06	0	5.74	-0.74
N-top	C4	1.25	2.75	0	4	0
	C3	1.25	2.76	0	4.01	-0.01
	C2	1.29	2.77	0	4.06	-0.06
	C1	1.27	2.69	0	3.96	0.04
	N1	1.6	4.03	0	5.63	-0.63
	Ti2	2.26	6.26	2.45	10.97	1.03
	N3	1.68	4.07	0	5.75	-0.75
	Ti4	2.19	6.5	2.57	11.26	0.74

从上述 TiN(111)/DLC 界面的粘附功和电子结构讨论可知, TiN 与 DLC 之间的最大粘附功可以达到 8.281 J/m^2 , 界面处形成的 C-N 共价键有更强的共价性, 在实际 TiN/DLC 界面中更有可能形成 N-top 界面。Guo 等^[34]研究表明, Al/diamond、Cu/diamond、Ti/diamond 之间的粘附功分别为 4.08 和 3.36、5.77 J/m^2 , 可以看到 TiN/DLC 之间的粘附功大于金属基底与 DLC 薄膜之间的粘附功。此外, TiN 与金属基底也有很好的结合力, Al/TiN^[35]、Ti/TiN^[13]之间的粘附功分别为 4.28 和 7.46 J/m^2 。在金属基体和 DLC 之间增加过渡层后, 界面化学键由 metal(Al, Ti)-C 键转变为 metal(Al, Ti)-N 和 C-N 键。可见在金属基底和 DLC 薄膜之间增加 TiN 过渡层改变了界面间的化学键, metal-TiN-DLC 界面的最小粘附功大于 metal-DLC 界面的。证明 TiN 过渡层能够提高了金属基底和 DLC 薄膜之间的结合力, 与文献[9, 36, 37]中的实验现象一致。

3 结论

1) Ti 终端 TiN(111)的表面能为 $1.859\sim 6.004 \text{ J/m}^2$, N 终端 TiN(111)表面能为 $0.891\sim 5.035 \text{ J/m}^2$ 。选用扩大晶格常数的 diamond(111)面近似代表 DLC 模型, 充分弛豫后 diamond(111)模型的 c 轴长度由 0.8725 nm 减小为 0.8365 nm, 表面模型的密度由 2.766 g/cm^3 增加

至 3.059 g/cm^3 , 符合常见 DLC 薄膜的密度范围。

2) Ti 终端 TiN(111)/DLC 界面中, Ti-center 界面具有最大的粘附功, N 终端 TiN(111)/DLC 界面中, N-top 界面具有最大的粘附功。弛豫后 Ti-center 和 N-top 的粘附功分别为 6.842 和 8.281 J/m^2 。

3) Ti-center 界面处 Ti-3d 和 C-2p 轨道相互作用, 形成 Ti-C 键, 重叠布居数为 0.57, 包含共价性和离子性; N-top 界面处形成 C-N 键, 键长 0.1418 nm, 重叠布居数为 0.77, 为更强的共价键, 在实际 TiN/DLC 界面中更有可能出现。

参考文献 References

- [1] In J H, Kim Y B, Hwang Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 349: 909
- [2] Feldiorean D, Cristea D, Tiorean M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 475: 762
- [3] Vetter J. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 257: 213
- [4] Zeng Qunfeng(曾群锋), Cao Qian(曹倩), Li Shuangjiang(李双江) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 31(4): 1
- [5] Neuville S, Matthews A. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515(17): 6619
- [6] Xue Qunji(薛群基), Wang Liping(王立平). *Diamond-like Carbon-based Thin Films*(类金刚石碳基薄膜材料)[M]. Beijing: Science Press, 2012: 471
- [7] Marunoa H, Nishimotob A. *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 354: 134
- [8] Rismani E, Yeo R, Sinha S K *et al.* *Tribology Letters*[J], 2013, 50(2): 233
- [9] Madej M. *Wear*[J], 2014, 317(1-2): 179
- [10] Liu Hongxi, Yehua J, Rong Z *et al.* *Vacuum*[J], 2012, 86(7): 848
- [11] Jones T E, Sauer M A, Eberhart M E. *Physical Review B*[J], 2008, 78(9): 092 104
- [12] Wessel M, Skorodumova N V. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(1): 014 905
- [13] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. *Surface and Interface Analysis*[J], 2003, 35(10): 835
- [14] Feldbauer G, Wolloch M, Bedolla P O *et al.* *Journal of Physics*[J], 2018, 30(10): 105 001
- [15] Li Jian(李健). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014
- [16] Zhang H Z, Liu L M, Wang S Q. *Computational Materials Science*[J], 2007, 38(4): 800
- [17] Wang S, Liu Z, Yang X *et al.* *Surface and Interface*

- Analysis*[J], 2018, 50(3): 321
- [18] Yang Y, Lu H, Yu C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 485(1-2): 542
- [19] Marlo M, Milman V. *Physical Review B*[J], 2000, 62(4): 2899
- [20] Kim J, Achenbach J D, Mirkarimi P *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1992, 72(5): 1805
- [21] Qi Y, Hector L G. *Physical Review B*[J], 2004, 69(23): 235 401
- [22] Fu Z J, Ji G F, Chen X R *et al. Communications in Theoretical Physics*[J], 2009, 51(6): 1129
- [23] Blumenau A T, Heggie M I, Fall C J *et al. Physical Review B*[J], 2002, 65(20): 205 205
- [24] Mcskimin H, Andreatch J P. *Journal of Applied Physics*[J], 1972, 43(7): 2944
- [25] Gall D, Kodambaka S, Wall M A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93(11): 9086
- [26] Han Y, Dai Y, Shu D *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(14): 144 107
- [27] Zhu Lvqi(朱律齐), Wan Weifeng(万维锋), Jiang Yong(江 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2018, 47(10): 3054
- [28] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 3681
- [29] Wang C, Dai Y, Gao H *et al. Materials Transactions*[J], 2010, 51(11): 2005
- [30] Liu Z J, Zheng S X, Lu Z B *et al. Carbon*[J], 2018, 127: 548
- [31] Qi Y, Konca E, Alpas A T. *Surface Science*[J], 2006, 600(15): 2955
- [32] Finnis M W. *Journal of Physics*[J], 1996, 8(32): 5811
- [33] Shen Yufang(申玉芳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanning: Guangxi University, 2012
- [34] Guo H, Qi Y, Li X. *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(3): 033 722
- [35] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2005, 17(35): 5335
- [36] Cooper C V, Holiday P, Matthews A. *Surface and Coatings Technology*[J], 1994, 63(3): 129
- [37] Zhou B, Jiang X, Rogachev A V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 223: 17

A First-principles Study of Adhesion and Electronic Structure at TiN(111)/DLC Interface

Wang Keliang, Zhou Hui, Zhang Kaifeng, Zhang Yanshuai, Feng Xingguo, Gui Binhua

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physical Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using the first-principles based on density functional theory, the adhesion and electronic structure of TiN(111)/DLC interface was studied by plane wave pseudopotential method. And the inherent properties of the TiN transition layer improving the adhesion performance of the metal substrate and DLC film were clarified. According to different surface terminations (Ti terminations and N terminations) of TiN(111) and the atomic coordination types of the interface (top, center and hollow), six possible interfaces models of TiN(111)/DLC were constructed and calculated. The results show that Ti-center interface has the maximum adhesion energy when TiN is terminated by Ti atom; When TiN is terminated by N atom, the N-top interface is the most stable interface model, and the relaxed adhesion energy is 8.281 J/m². The calculation results of the electron density, the partial density of states and Mulliken overlap population all suggest that Ti-C bond which forms at Ti-center interface contains covalent and ionic properties, while N atom and C atom at N-top interface are mainly C-N covalent bond. In contrast, the N-top model is more likely to appear in the TiN/DLC interface.

Key words: first principles; TiN(111)/DLC interface; work of adhesion; electronic structure

Corresponding author: Zhou Hui, Ph. D., Professor, Science and Technology on Vacuum Technology and Physical Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, P. R. China, Tel: 0086-931-4585518, E-mail: zhouhui201702@163.com