

# Nb 掺杂对 $\text{TiO}_2/\text{NiTi}$ 界面电子结构影响的 第一性原理计算\*

吴红丽<sup>†</sup> 赵新青 宫声凯

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2008 年 3 月 19 日收到, 2008 年 7 月 14 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了 Nb 掺杂对  $\text{TiO}_2/\text{NiTi}$  界面电子结构的影响. 体系生成能的计算结果表明 A 种  $\text{TiO}_2/\text{NiTi}$  界面结构中,  $\text{NiTi}$  中 Ti 原子和  $\text{TiO}_2$  中 O 原子相邻的界面, 即 Ti/O 界面的生成能最大, 结构最稳定. 在 Ti/O 界面结构优化的基础上, 态密度、电荷分布以及集居数的计算结果均表明: Nb 原子取代界面上的 Ti 原子后, 界面原子之间的结合力增强, 且界面附近的基体和氧化层中原子之间的相互作用也增加, 有利于促进 NiTi 合金抗氧化性能的提高.

关键词: NiTi 金属间化合物,  $\text{TiO}_2/\text{NiTi}$  界面, 电子结构, 第一性原理计算

PACC: 7115A, 7115H, 7320A, 8160

## 1. 引 言

金属间化合物是由两种金属或者类金属组成的具有整数化学计量比的化合物, 由于其晶体结构的有序性以及金属键与共价键共存的特点, 使金属间化合物具有一系列优异的性能, 已成为制造新一代高推重比航空发动机等动力装置的关键材料之一. 目前航空发动机涡轮盘和叶片等服役温度在 650 °C 以上的结构件所用的高温合金的密度均大于  $8.0 \text{ g/cm}^3$ . 发展新型低密度、高比强、优良抗氧化性能的结构材料一直是高性能结构材料领域的研究热点之一.

NiTi 金属间化合物具有体心立方基 B2 结构, 密度为  $6.3 \text{ g/cm}^3$ , 室温塑性高达 20% 以上, 是目前金属间化合物中塑性最好的. 长期以来, 二元 NiTi 金属间化合物作为具有优良形状记忆效应的功能材料得以深入研究, 并在生物医学、自动控制、航空航天等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 然而, 由于 NiTi 合金室温和高温强度低, 无法作为高温结构材料使用. 为了探索 NiTi 金属间化合物作为高温结构材料应用的潜力, 近年来, 徐惠彬等<sup>[4-7]</sup>对高强度 NiTi 形状记忆合金进行了深入的探索研究, 大幅度地提高了

NiTi 合金的室温和高温强度, 显示出 NiTi 合金作为新型低密度高温结构材料的应用潜力, 有望作为在 650—800 °C 范围内高推比航空发动机使用的高压压气机叶片和机匣等重要构件.

作为高温结构材料, 高温抗氧化性能是应用的关键指标, 也是目前金属间化合物工业应用的“瓶颈”问题之一. 对 NiTi 金属间化合物抗氧化性能的研究始于 20 世纪 90 年代. 研究报道表明, Ti 元素的活性较 Ni 高, 容易被氧化<sup>[8,9]</sup>形成  $\text{TiO}_2$ . 因此, 在高温氧化条件下, NiTi 合金表面迅速氧化形成  $\text{TiO}_2$  层, 且随着氧化时间的增加, 氧化膜变厚并发生脱落. NiTi 合金的高温抗氧化性能不够理想<sup>[10-13]</sup>. 添加合金元素是目前改善合金性能的常用方法, 在 TiAl, NiAl 等金属间化合物中有着广泛的使用. 然而, 有关合金化方法改善 NiTi 金属间化合物氧化性能的研究很有限. 赵新青等<sup>[14,15]</sup>通过在 NiTi 基合金中加入适量的 Nb 元素, 显著降低了  $\text{TiO}_2$  膜的生成, 缓减了膜的剥落, 提高了合金的高温抗氧化性能. 然而, 迄今为止对于 Nb 在 NiTi 金属间化合物氧化过程中的作用机理尚未见文献报道.

合金的宏观氧化性能与其微观电子结构息息相关, 第一性原理方法是目前有效的计算电子结构的

\* 中国博士后科学基金(批准号 20060390389)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hlwu@buaa.edu.cn

方法, 广泛应用在金属间化合物的结构与性能关系的研究中<sup>[16-20]</sup>. 界面结合力是合金氧化性能的一个重要因素, 直接影响着 NiTi 金属间化合物高温抗氧化性能的优劣. 文献 [14, 15] 的实验研究发现, 添加 Nb 元素的 NiTi 合金氧化后, Nb 元素主要富集在氧化层 TiO<sub>2</sub>/NiTi 基体之间. 因此, 研究氧化层 TiO<sub>2</sub>/NiTi 基体界面问题对于揭示 Nb 元素在 NiTi 金属间化合物氧化过程中的作用机制有着很重要的意义.

本文采用第一性原理方法, 研究 Nb 元素掺杂对 TiO<sub>2</sub>/NiTi 界面电子结构及界面结合力的影响, 就 Nb 元素对 NiTi 金属间化合物氧化过程所起的作用进行了适当阐述.

## 2. 计算方法和模型的建立

### 2.1. 计算方法

所有的计算均采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 软件包完成. CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序, 利用总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似或广义梯度近似(GGA)进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[21, 22]</sup>. 本文中电子与电子间相互作用中的交换相关效应通过 GGA 的 PW91 计算方案来处理, 电子波函数通过平面波基矢组扩展, 为了尽量减少平面波基矢个数, 本文采用了超软赝势<sup>[23]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用势, 选取 Ti, Ni, Nb 和 O 原子的价电子组态分别为 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>, 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup> 和 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, 其他轨道电子则视为芯电子. 平面波截断能取为 300 eV. 迭代计算时每个原子的总能量收敛设为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV, 每个原子上的力低于 0.5 eV/nm, 公差偏移小于 0.0002 nm, 应力偏差小于 0.1 GPa. 为了得到稳定精确的计算结果, 先对各晶胞的结构进行优化, 基于优化构型, 再构建界面结构模型进行计算.

### 2.2. 模型的构建

NiTi 晶体属于体心立方 CsCl 型 B2 结构, 晶格常数为  $a = b = c = 0.3015$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 是由 Ni 原子和 Ti 原子分别以简单立方格子沿体对角线错开半个周期重叠而成, 体心原子与顶角原子是两

种不同的原子. 所选取的 TiO<sub>2</sub> 晶体为金红石型四方结构, 空间群为  $P42/mnm$ , 晶格常数为  $a = b = 0.4594$  nm,  $c = 0.2959$  nm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . NiTi 和 TiO<sub>2</sub> 单胞构型如图 1 所示.

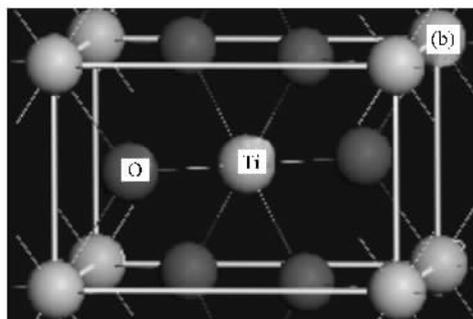
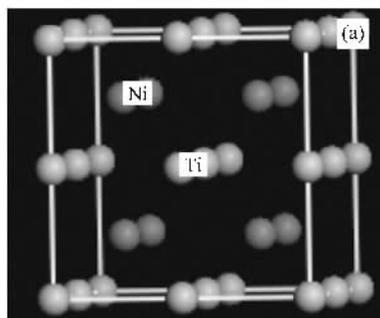


图 1 NiTi 和 TiO<sub>2</sub> 结构模型 (a) NiTi, (b) TiO<sub>2</sub>

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 界面结构的优化

由于 Ti 原子扩散速度较 Ni 原子快, 且 Ti 原子更容易被氧化<sup>[8, 9]</sup>, 因此, 在 NiTi 合金的氧化过程中, 其表面氧化物主要为 TiO<sub>2</sub>. 因此, 本文主要对 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面结构进行研究. TiO<sub>2</sub> 表面堆积有两种形式, 即端部分别以 O 原子和 Ti 原子结束. 与此类似, NiTi 表面堆积也有两种形式, 即端部分别以 Ni 原子和 Ti 原子结束. 根据 TiO<sub>2</sub> 和 NiTi 结束原子类型的不同, 存在 4 种不同的 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面, 分别记为 Ni/O, Ni/Ti, Ti/O, Ti/Ti, 即 Ni/O 代表 NiTi 合金的 Ni 原子层与 TiO<sub>2</sub> 层中的 O 原子层相邻. 界面模型用真空间隔, 真空层的厚度为 1 nm, 已经证明<sup>[24]</sup> 该厚度足以确保跨越真空层的波函数重叠变为零. NiTi 层数越多, 计算量越大, 而层数太少, 则计算结果误差较大, 为了平衡计算量和计算结果之准确性, 在本文中选取 NiTi 为 5 层, 4 种界面结构模型如图 2 所示.

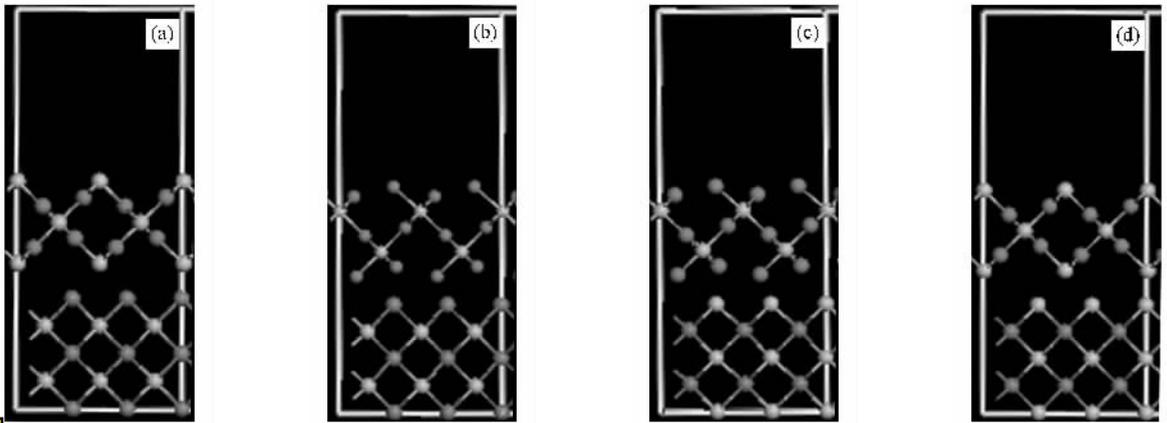


图 2 4 种 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面结构模型 (a) Ni/Ti, (b) Ni/O, (c) Ti/O, (d) Ti/Ti

为了减小计算量,首先对图 2 中的 4 种界面结构进行优化,选择出最稳定的界面.界面生成能  $E_f$  是衡量界面生成难易程度的一个重要指标,定义为界面构型生成前后体系的能量变化,即  $E_f = E_0 - E$ ,其中  $E_0$  和  $E$  分别为界面生成前后体系的总能量. $E_f$  越大,形成界面时能量降低越大,说明此界面结构越稳定.4 种界面结构的生成能计算结果列于表 1 中.

表 1 4 种界面结构模型的生成能

界面结构	Ni/Ti	Ni/O	Ti/O	Ti/Ti
$E_f/eV$	12.63	20.53	40.68	21.64

从表 1 可以看出,界面 Ti/O 的生成能远高于其他 3 种界面的生成能,结构最为稳定.相对而言此界面最容易形成.因此,本文选择 Ti/O 界面结构模型,研究合金化元素 Nb 对界面电子结构和成键情况的影响.通常情况下,合金化原子在合金体系中的位置有晶格位置取代和间隙填充两种.由于 Nb 原子的体积较大,间隙填充比较困难,本研究只讨论 Nb 元素在晶格位置的取代情况.为了考察 Nb 在 NiTi 合金中取代 Ni 的位置还是取代 Ti 的位置,计算了各取代体系的生成能.体系生成能  $E_f$  是衡量取代前后体系能量变化的重要微观参数,在金属间化合物体系计算中有着广泛的应用<sup>[25-27]</sup>,其表达式为

$$E_f(\text{NiTi-Nb}) = -E(\text{NiTi-Nb}) + E(\text{Ni}) + E(\text{Ti}) + E(\text{Nb}), \quad (1)$$

式中  $E(\text{NiTi-Nb})$ ,  $E(\text{Ni})$ ,  $E(\text{Ti})$  和  $E(\text{Nb})$  分别为合金体系 NiTi-Nb, Ni, Ti 和 Nb 在平衡态的总能量.从体系生成能的表达式可以看出,生成能  $E_f$  越大,由杂质原子取代所造成的体系能量降低也越大,体系

就越稳定.计算发现, Nb 取代 Ti 原子比取代 Ni 原子的生成能高 0.41 eV,这说明 Nb 原子更容易取代 Ti 原子.这一计算结果与 Xu 等<sup>[28]</sup>的预测一致.因此,以下讨论 Nb 原子取代界面 Ti 原子后对体系电子结构的影响.

### 3.2. Nb 元素对界面电子结构的影响

在添加 Nb 元素之前, Ti/O 界面主要是 Ti 原子和 O 原子之间的相互作用. Nb 元素取代界面上的 Ti 原子后,界面上的电子结构会发生变化,因而成键作用将发生改变.由于多取代情况比较复杂,计算时间很长,因此本文只对 Nb 原子取代界面上一个 Ti 原子后的情况进行讨论.在计算条件完全相同的情况下,通过比较计算 Nb 元素取代前后 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面电子结构的变化,定性研究 Nb 元素取代界面上的 Ti 原子后对界面电子结构产生的影响.

Nb 原子取代界面上 Ti 原子前后,与此 Ti 原子最临近的 O 原子和 Ti 原子的分波态密度(PDOS)如图 3 所示.从图 3(a)(b)可以看出, Nb 原子取代界面上的 Ti 原子后,最临近的 O 原子中 s 电子和 p 电子态密度峰的强度和峰形基本不变,但峰位明显向费米能级发生了移动,表明 O 原子中的 s 电子和 p 电子的能量增加,活性增强.从图 3(a)还可以看出, O 原子中 s 电子的态密度峰较未取代前略变宽,这说明 s 电子变得更自由,离域性更大,因而更容易与周围原子成键.从图 3(c)可以看出,界面上 Ti 原子中费米能级附近 d 态电子密度明显增加,这将促进 Ti 原子与界面上 O 原子的相互作用,有利于增强界面间的粘合力.

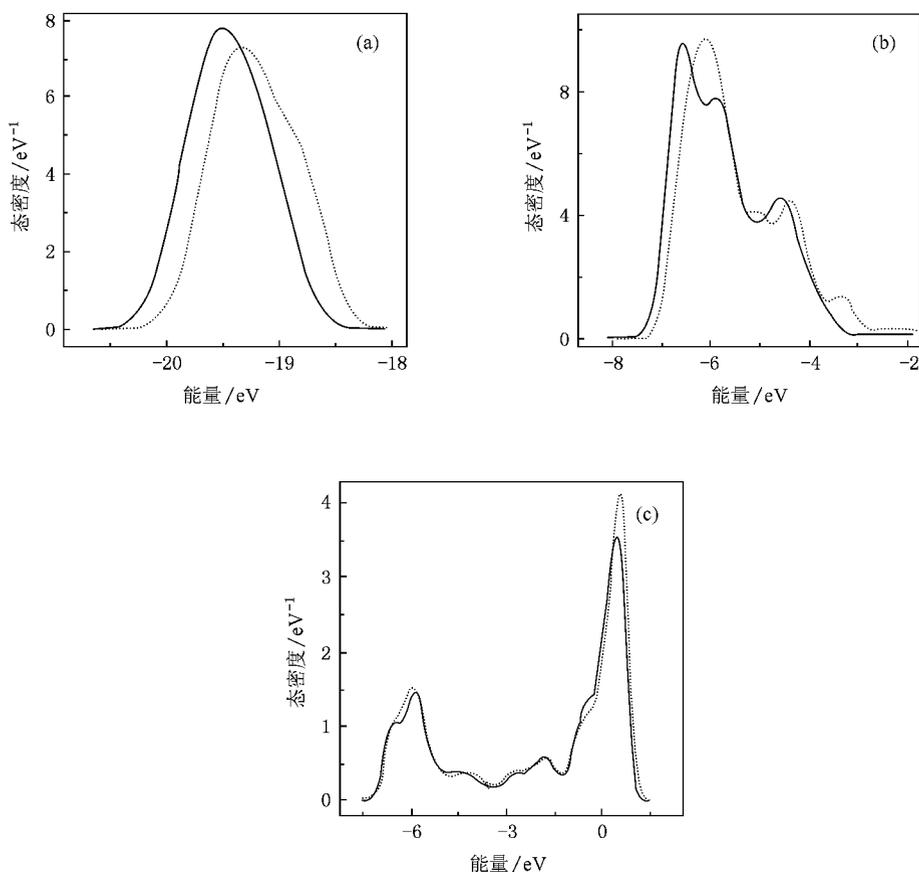


图3 Nb原子取代界面Ti原子前后界面O原子s电子、p电子和Ti原子d电子的PDOS 实线为取代前,虚线为取代后。

(a)O原子s电子,(b)O原子p电子,(c)Ti原子d电子

表2为添加Nb元素前后NiTi/TiO<sub>2</sub>界面附近各原子所带电荷和集居数的计算值,其中原子标号示于图4中。从表2数据可知,添加Nb元素后,界面上Nb原子附近的两个Ti原子(Ti(4),Ti(6))所带的电荷分别从0.90e、0.96e增加到0.94e、0.99e,且O(1)原子所带负电荷略有增加(从0.72e增加到0.73e)。这说明位于界面上原子之间所带电荷的绝对值增大,相互作用增强。集居数是用来表示原子间相互作用的微观参数,数值越大,说明键越强。表2中界面上Ti(4)与O(1)所形成的键Ti(4)—O(1)和Ti(6)与O(1)形成的键Ti(6)—O(1)的集居数从0.27和0.32分别增加到0.29和0.34,说明添加Nb原子后界面上Ti原子与O原子之间的相互作用力增强,与上述电荷计算结果相一致。另一方面,从表2数据还可以看到,添加Nb原子后,在与界面临近的基体层中,与Nb原子临近的Ni(2)和Ni(3)原子所带的电荷从-0.45e、-0.51e分别变成为-0.44e、-0.57e,Ni(2)原子所带电荷变化较小,Ni(3)原子所带电荷明显增加,且Ni(2)—Ti(4),

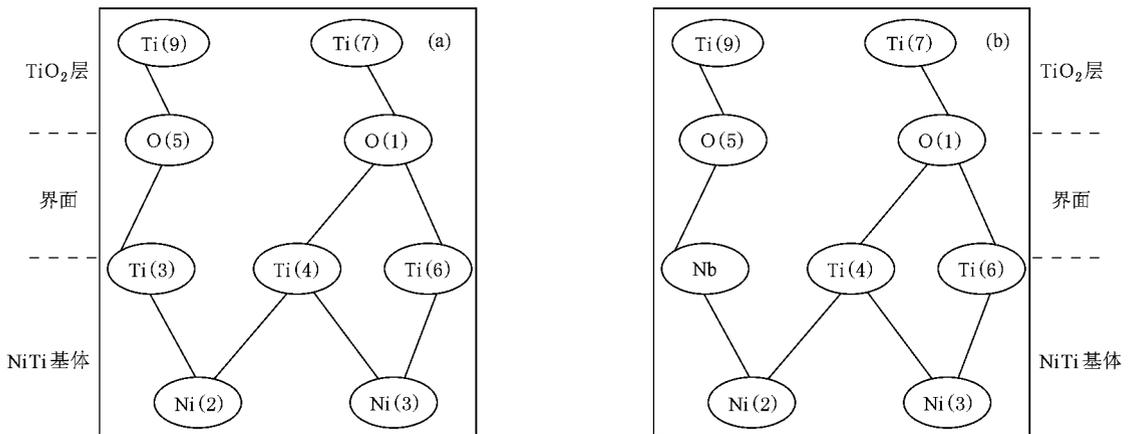
Ni(3)—Ti(4)和Ni(3)—Ti(6)键的集居数从0.23、0.33和0.39分别增加到0.26、0.35和0.42。此外,与界面临近的TiO<sub>2</sub>层中的Ti(9)原子和Ti(7)原子所带电荷从1.27e、0.90e分别变为1.27e、0.94e,Ti(7)原子所带电荷明显增加,且Ti(9)—O(5)和Ti(7)—O(1)键的集居数从0.37和0.39分别变为0.39和0.40。

上述计算结果表明,添加Nb元素后,界面上原子之间的结合力增强,且与界面临近的NiTi基体和TiO<sub>2</sub>层中原子之间的相互作用也增加,与上述态密度的计算结果相符。因此,Nb元素的添加增进了界面间的粘合,有利于促进NiTi金属间化合物的抗氧化性能。

需要指出的是,NiTi金属间化合物的氧化是个复杂的热力学和动力学过程,影响因素很多。如O原子和合金元素的热扩散、合金元素的含量和分布以及氧化温度等均会直接影响合金的抗氧化性能。对于NiTi合金高温氧化机理的全面理解尚需将来更多细致深入的研究工作。

表 2 Nb 元素掺杂前后 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面及其附近各原子 Milliken 电荷和集居数

原子	电荷/ <i>e</i>		键	集居数	
	NiTi	NiTi-Nb		NiTi	NiTi-Nb
Ti(9)	1.27	1.27	Ti(9)-O(5)	0.37	0.39
Ti(4)	0.90	0.94	Ti(7)-O(1)	0.39	0.40
Ti(6)	0.96	0.99	Ti(4)-O(1)	0.27	0.29
Ti(7)	1.26	1.30	Ti(6)-O(1)	0.32	0.34
O(1)	-0.72	-0.73	Nb(2)-Ti(4)	0.23	0.26
O(5)	-0.71	-0.70	Nb(3)-Ti(4)	0.33	0.35
Nb(2)	-0.45	-0.44	Nb(3)-Ti(6)	0.39	0.42
Nb(3)	-0.51	-0.57			

图 4 Nb 原子取代前后 NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面及其附近各原子位置示意图 (a) 取代前 (b) 取代后

## 4. 结 论

结合 Nb 元素对 NiTi 金属间化合物氧化性能的实验结果,采用第一性原理方法研究了 Nb 元素掺杂对 TiO<sub>2</sub>/NiTi 界面电子结构以及界面作用力的影响,得到的主要结论如下:

1) NiTi/TiO<sub>2</sub> 界面的匹配较好,在 4 种界面结构中 NiTi 晶体结构中的 Ti 原子和 TiO<sub>2</sub> 中的 O 原子相

邻的界面即 Ti/O 界面的生成能最大,结构最稳定。

2) 原子的 PDOS、电荷和集居数的计算结果均表明,Nb 原子的掺杂增强了界面上 Ti 与 O 之间的相互作用力,且界面附近的 TiO<sub>2</sub> 氧化层和 NiTi 基体层中原子之间的相互作用也得到增强.这些由 Nb 原子掺杂所致的电子结构的变化均有利于促进界面及其附近原子之间的键合作用,增强界面粘合力,有利于提高 NiTi 合金的抗氧化性能。

- [1] Wever D J, Veldhuizen A G, de Vries J 1998 *Biomaterials* **19** 761
- [2] Ruta R S, Gadiyar A S, Madangopal K 1993 *Corrosion* **28** 217
- [3] Thierry B, Tabrizian M, Trepanier C 2000 *J. Biomed. Mater. Res.* **51** 685
- [4] Xu H B, Meng L J, Li Y 2005 *Chinese Patent* 200510053911 (in Chinese) [徐惠彬、孟令杰、李岩 2005 中国发明专利 200510053911]

- [5] Zhao X Q, Xu H B, Li Y 2005 *Chinese Patent* 200510053910.7 (in Chinese) [赵新青、徐惠彬、李岩 2005 中国发明专利 200510053910.7]
- [6] Li Y, Xu H B, Zhao X Q 2005 *Chinese Patent* 200510053909.4 (in Chinese) [李岩、徐惠彬、赵新青 2005 中国发明专利 200510053909.4]
- [7] Meng L J, Li Y, Zhao X Q, Xu H B 2007 *Acta Aero. Astron. Sin.*

- 28 1206 ( in Chinese ) [ 孟令杰、李 岩、赵新青、徐惠彬 2007 航空学报 28 1206 ]
- [ 8 ] Lee H G 1999 *Chemical Thermodynamics for Metals and Materials* ( London : Imperial College Press ) p275
- [ 9 ] McBreen P H , Polak M 1987 *Surf. Sci.* **179** 483
- [ 10 ] Chan C M , Trigwell S , Duering T 1990 *Surf. Interf. Anal.* **15** 349
- [ 11 ] Xu C H , Ma X Q , Shi S Q , Woo C H 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **371** 45
- [ 12 ] Chu C L , Wu S K , Yen Y C 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **216** 193
- [ 13 ] Varma S K , Chan A , Mahapatra R N 2001 *Oxid. Met.* **55** 423
- [ 14 ] Xu J , Zhao X Q , Gong S K , Xu H B 2006 *Acta Met. Sin.* **42** 820 ( in Chinese ) [ 徐 舰、赵新青、宫声凯、徐惠彬 2006 金属学报 **42** 820 ]
- [ 15 ] Zhao X Q , Xu J , Tang L , Gong S K 2007 *Intermetallics* **15** 1105
- [ 16 ] Song Y , Yang R , Li D , Hub Z Q , Guo Z X 2000 *Intermetallics* **8** 563
- [ 17 ] Alvarez J , Rez R P 2001 *Acta Mater.* **49** 795
- [ 18 ] Song Y , Guo Z X , Yang R 2002 *J. Light Met.* **2** 115
- [ 19 ] Bozzolo G , Noebe R D , Mosca H O 2005 *J. Alloy Compd.* **386** 125
- [ 20 ] Bozzolo G , Noebe R D , Ferrante J , Garg A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **239—240** 769
- [ 21 ] Keiji W , Masatoshi S , Hideaki T 2001 *Electrochemistry* **69** 407
- [ 22 ] Keiji W , Masatoshi S , Hideaki T 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 250
- [ 23 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 24 ] Christensen A , Carter E A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16968
- [ 25 ] Chen Y , Shang J X , Zhang Y 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 016215
- [ 26 ] Prins S , Arroyave R , Liu Z K 2007 *Acta Mater.* **55** 4781
- [ 27 ] Hao Y L , Yang R , Song Y , Cui Y Y , Li D , Niinomi M 2004 *Intermetallics* **12** 951
- [ 28 ] Xu D S , Song Y , Li D , Hu Z Q 1997 *Philos. Mag.* **75** 1185

## Effect of Nb doping on electronic structure of TiO<sub>2</sub>/NiTi interface : A first-principle study \*

Wu Hong-Li<sup>†</sup> Zhao Xin-Qing Gong Sheng-Kai

( School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China )

( Received 19 March 2008 ; revised manuscript received 14 July 2008 )

### Abstract

The electronic structure of pure and Nb doped TiO<sub>2</sub>/NiTi interface have been calculated with the first-principle ultrasoft pseudopotential approach of the plane wave based on the density functional theory aiming at examining the effect of Nb on the electronic structure of the TiO<sub>2</sub>/NiTi interface. The formation energy calculation results show that the structure with Ti-terminated NiTi matrix and O-terminated TiO<sub>2</sub> layer ( Ti/O interface ) is the most stable one among the four possible interface structures. Based on the optimized Ti/O interface model , the calculation results of the partial density of states , charge population and bond order suggest that the introduction of Nb on the interface strengthens the atomic interactions on the interface , as well as the interactions between the matrix and the oxidation layer in the neighborhood of the interface , which results in the improvement in the interfacial adhesion and the oxidation resistance of NiTi intermetallic compound.

**Keywords** : NiTi intermetallic compound , TiO<sub>2</sub>/NiTi interface , electronic structure , first-principle calculation

**PACC** : 7115A , 7115H , 7320A , 8160

\* Project supported by the Science Foundation for Post-doctors of China ( Grant No. 20060390389 ).

<sup>†</sup> E-mail : hlwu@buaa.edu.cn