

引用格式: 吴志晨, 尧军平, 李勤, 等. Ti 掺杂对 AlN(0001)/Mg(0001) 界面性质影响的第一性原理计算[J]. 中国材料进展, 2025, 44(11): 1054-1060.

WU Z C, YAO J P, LI Q, *et al.* First Principles Calculations on Interfacial Properties of Ti-Doped AlN(0001)/Mg(0001) Interface[J]. Materials China, 2025, 44(11): 1054-1060.

# Ti 掺杂对 AlN(0001)/Mg(0001) 界面性质影响的第一性原理计算

吴志晨, 尧军平, 李勤, 周兰民

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 通过第一性原理计算, 研究了不同终端 AlN(0001)/Mg(0001) 界面模型的稳定性以及 Ti 添加对 AlN(0001)/Mg(0001) 界面结合强度和电子结构的影响机理。结果表明, N 终端 FCC 位结构的界面模型最为稳定, 粘附功高达  $10.72 \text{ J/m}^2$ , 且 N 终端的 AlN/Mg 界面相较于 Al 终端的 AlN/Mg 界面要更稳定。随着 Ti 元素的引入, N 终端 FCC 位结构的 AlN(0001)/Mg(0001) 界面的结合强度得到了显著提高。Ti 原子的加入使得界面处的原子间电荷转移得到增强, 且与界面处的 N 原子形成了 Ti—N 的强共价键, 从而提高了界面的结合强度和稳定性。

**关键词:** AlN/Mg 界面; 粘附功; Ti 掺杂; 电子结构; 第一性原理计算

**中图分类号:** TB333; TG146.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)11-1054-07

## First Principles Calculations on Interfacial Properties of Ti-Doped AlN(0001)/Mg(0001) Interface

WU Zhichen, YAO Junping, LI Qin, ZHOU Lanmin

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** In this study, the stability of different terminal AlN(0001)/Mg(0001) interface models and the effects of Ti addition on the bonding strength and electronic structure at the AlN(0001)/Mg(0001) interface are investigated based on the first-principles calculations. The calculation results show that the N terminated FCC site interface structure is the most stable interface model, with a work of adhesion as high as  $10.72 \text{ J/m}^2$ , and the N-terminated AlN/Mg interface is more stable compared to the Al-terminated AlN/Mg interface. The bonding strength of the N-terminated FCC site structure of the AlN(0001)/Mg(0001) interface is significantly enhanced with the addition of Ti. The charge transfer between atoms at the interface is enhanced with the introduction of Ti atoms, resulting in the formation of strong Ti—N covalent bonds between the N atoms and Ti atoms at the interface. Consequently, the bonding strength and stability of the interface are improved.

**Key words:** AlN/Mg interface; work of adhesion; Ti-doped; electronic structure; first-principles calculation

### 1 前言

颗粒增强镁基复合材料结合了镁合金比强度高、减震性能强、阻尼性好等特点, 广泛应用在航空航天、电子、汽车领域<sup>[1-3]</sup>。AlN 作为一种新型陶瓷材料, 不仅具

有良好的力学性能和高导热性, 还能对镁合金基体的晶粒起到细化作用, 进而达到提升镁及镁合金性能的效果<sup>[4]</sup>。

第一性原理计算是在电子和原子尺度上研究界面性质, 合理预测掺杂元素对界面性质影响的有效方法<sup>[5, 6]</sup>。Zhang 等<sup>[7]</sup> 分别对引入 Ti 和 Cr 的 AlN 陶瓷的粘附性能进行了实验和计算研究, 结果表明 Ti 的引入使得界面缺陷更少, 粘附强度更高, 优于 Cr 元素引入后的 AlN/Cu 材料。Li 等<sup>[8]</sup> 研究了掺杂 Ti 的  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Fe}(111)$  界面的拉伸性能和增韧机理, 发现 Ti 元素掺杂对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  界面具有正向改善作用, 与未掺杂的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  界面相比,

收稿日期: 2024-06-20 修回日期: 2024-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(52065046, 51661024)

第一作者: 吴志晨, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 尧军平, 男, 1965 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: yyyjps@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202406024

临界应变和抗拉强度分别提高了 120% 和 7.83%, 且 Ti 对界面结构具有明显的增韧作用, 有效减缓了结构的破坏过程。Li 等<sup>[9]</sup>采用第一性原理计算方法对 Cu-Ti/AlN 润湿体系的界面特性进行了研究, 结果表明 Ti 在 Cu/AlN 界面上的吸附以及 Cu/TiN 界面反应的发生都改善了 Cu 在 AlN 表面的润湿性。Xu 等<sup>[10]</sup>构建了 AgCu/AlN 界面并引入了 Ti 元素, 发现随着 Ti 元素的引入, 润湿界面由化学反应后的 AgCu-Ti 填充金属和 TiN (ACTi-1/TiN 界面) 组成, 界面润湿性得到了显著提高, 并通过实验证明了材料性能的提升。郭文波<sup>[11]</sup>研究了 Ti 元素掺杂对 B<sub>4</sub>C/Al 界面性能的影响以及 Ti 元素对 B<sub>4</sub>C 颗粒润湿性的影响机制。结果表明, 反应产物 TiB<sub>2</sub> 使得颗粒润湿性明显改善, 团聚现象显著减少。

综上所述, Ti 元素在提升金属基复合材料界面润湿性方面表现突出, 但 Ti 掺杂 AlN 改性镁合金界面性质方面的理论研究未见报道。为了深入理解 Ti 掺杂 AlN 改性镁合金界面的影响机制, 本文采用第一性原理研究 AlN/Mg 界面结合特性以及 Ti 掺杂对该界面性质的影响机制。

## 2 计算方法

本文计算基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 采用材料计算模拟软件 Materials Studio 中的 CASTEP 模块对 AlN(0001)/Mg(0001) 界面进行模拟研究, 利用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 开发的广义梯度 (generalized gradient approximation, GGA) 泛函计算交换关联能, 将 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法用于模型的松弛, 利用平面波超软赝势描述电子与离子之间的相互作用<sup>[12]</sup>。计算中的参数设置为: 收敛能为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 最大力为 0.01 eV/Å, 最大应力为 0.05 GPa, 最大位移为 0.002 Å。为了保证计算的准确性, 本工作采用 480 eV 的平面波截止能量。布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 使用 *k* 点网格进行采样, 在经过收敛性测试后, 将 Mg 的 *k* 点采样网格设置为  $9 \times 9 \times 5$ , AlN 的 *k* 点采样网格设置为  $6 \times 6 \times 4$ , 所有表面和界面的 *k* 点采样网格分别设置为  $9 \times 9 \times 1$ , 且在 *Z* 轴方向设有 15 Å 真空层, 以消除表面原子之间的相互作用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶格参数

表 1 列出了本研究计算出的 Mg 和 AlN 的晶格常数 (*a* 和 *c*), 以及其他研究人员经计算和实验获得的结果<sup>[13-16]</sup>, 可以发现使用 GGA-PBE 算法得出的结果非常接近实验数据。计算得出的 Mg 的晶格常数  $a = 3.217$  Å,

比文献[14]中提供的实验值高 0.21%。计算得出的 AlN 的晶格常数  $a = 3.135$  Å, 比文献[16]中提供的实验值高 0.79%。这表明本研究采用的计算方法和计算公式可以确保后续计算具有足够高的精度。

表 1 Mg 和 AlN 的晶格参数

Table 1 Lattice constants of bulk AlN and Mg

	Method	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	$\alpha$	$\gamma$
Mg	GGA-PBE (this work)	3.217	5.101	90°	120°
	GGA-PBE <sup>[13]</sup>	3.159	5.073	90°	120°
	Exp <sup>[14]</sup>	3.210	5.171	90°	120°
AlN	GGA-PBE (this work)	3.135	5.028	90°	120°
	GGA-PBE <sup>[15]</sup>	3.125	5.008	90°	120°
	Exp <sup>[16]</sup>	3.110	4.978	90°	120°

### 3.2 表面模型的建立

在建立界面模型之前需要先确定所选择的表面, 一般来说, 表面能最低的表面被认为是最稳定的表面。本文对 Mg 晶体的几个常用晶面结构的表面能进行了计算分析, 为此建立了 Mg 晶体中有代表性的 Mg(0001) 面、Mg(10 $\bar{1}0$ ) 面、Mg(10 $\bar{1}1$ ) 面和 Mg(11 $\bar{2}2$ ) 面模型。表面能  $E_{\text{surf}}$  计算见式(1)<sup>[13]</sup>:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - \left(\frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}}\right) E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{slab}}$  为对应表面加真空层体系弛豫后的总能量,  $N_{\text{slab}}$  和  $N_{\text{bulk}}$  分别表示表面模型和单个晶格中的原子个数,  $E_{\text{bulk}}$  为原胞的能量,  $A$  为表面模型的横截面积。

在对各表面进行收敛性测试后, 选择 7 层的上述各表面进行表面能计算, 计算结果如表 2 所示, 由表可知各个表面的表面能大小排序为 Mg(0001) < Mg(10 $\bar{1}0$ ) < Mg(10 $\bar{1}1$ ) < Mg(11 $\bar{2}2$ )。因此本文选择表面能最低的 Mg(0001) 面作为结合面。在选择 AlN 表面的结合面时, 基于前人的研究且考虑到尽量使错配度更低, 最终选择将 AlN(0001) 面作为结合面, Mg 和 AlN 的晶格错配度  $\mu$  可按式(2)计算<sup>[17]</sup>:

$$\mu = 1 - \frac{2\Omega}{A_{\text{Mg}(0001)} + A_{\text{AlN}(0001)}} \quad (2)$$

式中,  $A_{\text{Mg}(0001)}$  和  $A_{\text{AlN}(0001)}$  分别代表 Mg(0001) 和 AlN(0001) 表面的面积,  $\Omega$  表示两种表面结合后的面积。

表 2 常见 Mg 晶体低指数表面的表面能

Table 2 Surface energies for low-index surfaces of Mg crystal

Model	Mg(0001)	Mg(10 $\bar{1}0$ )	Mg(10 $\bar{1}1$ )	Mg(11 $\bar{2}2$ )
$E_{\text{surf}} / (\text{J/m}^2)$	0.559	0.572	0.718	0.719

构成界面的 AlN(0001) 和 Mg(0001) 表面的底面形状均为菱形, AlN(0001) 表面  $a = 3.135 \text{ \AA}$ , Mg(0001) 表面  $a = 3.217 \text{ \AA}$ 。根据式(2)得出的计算结果表明二者之间错配度仅为 2.5%, 满足形成结合界面的要求。

随后, 为了确定 Mg(0001) 和 AlN(0001) 表面的表面层数, 需要对不同层数的 Mg(0001) 面和 AlN(0001) 面的表面能进行收敛性测试, 计算时为确保两个终端由相同种类的原子组成 (Al 终端表面和 N 终端表面), 层数选择为每次递增 2 层。结果见表 3。

表 3 不同层数下 Mg(0001) 面和 AlN(0001) 面的表面能

Table 3 Surface energy of Mg(0001) and AlN(0001) with different layers

Layers	$E_{\text{Mg}(0001)}/(\text{J}/\text{m}^2)$	$E_{\text{AlN}(0001)}/(\text{J}/\text{m}^2)$	
		Al-terminated	N-terminated
3	0.57		
5	0.56	7.19	4.80
7	0.56	7.24	4.93
9	0.56	7.27	5.01
11		7.30	5.04
13		7.30	5.05
15		7.31	5.06

由表 3 可知, 随着层数的增加, Mg(0001) 表面的表面能最终收敛到  $0.56 \text{ J}/\text{m}^2$ , 这意味着 5 层的 Mg(0001) 表面就已经足够用于计算了。对于 AlN(0001) 表面, 发现 Al 终端的 AlN(0001) 面的表面能逐渐收敛于  $7.30 \text{ J}/\text{m}^2$ , 故选择 11 层作为 AlN(0001) 表面 Al 终端结合面; 而对于 N 终端的 AlN(0001) 表面, 表面能有一定的收敛趋势, 从 11 层开始, 每增加 2 层, 其表面能变化仅不到  $0.01 \text{ J}/\text{m}^2$ , 综合计算量考虑最终采用 11 层作为 AlN(0001) 表面 N 终端结合面。

值得注意的是, 在计算 AlN(0001) 表面的表面能时还应考虑每个原子的化学势, 如式(3)<sup>[18]</sup>:

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}} - N_{\text{Al}} \mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}} + (N_{\text{Al}} - N_{\text{N}}) \mu_{\text{N}}^{\text{slab}}] \quad (3)$$

其中,  $A$  是 AlN(0001) 表面的面积,  $N_{\text{Al}}$  和  $N_{\text{N}}$  分别表示表面中 Al 和 N 原子的数量,  $\mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}}$  为 AlN 在体相中的化学势,  $\mu_{\text{N}}^{\text{slab}}$  为 AlN(0001) 表面中单个 N 原子的化学势。由于无法直接计算  $\mu_{\text{N}}^{\text{slab}}$ , 故可以参考式(4)和式(5):

$$\mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{N}}^{\text{gas}} + \Delta H_{\text{f}}^0 \quad (4)$$

$$\mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Al}}^{\text{slab}} + \mu_{\text{N}}^{\text{slab}} \quad (5)$$

其中,  $\mu_{\text{Al}}^{\text{slab}}$  表示 AlN(0001) 表面中单个 Al 原子的化学势,  $\mu_{\text{Al}}^{\text{bulk}}$  和  $\mu_{\text{N}}^{\text{gas}}$  分别为 Al 和  $\text{N}_2$  的化学势,  $\Delta H_{\text{f}}^0$  为 AlN 晶格的形成焓, 详细的推导过程可从文献[16]中获得, 最终转化为式(6):

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A} \{ E_{\text{slab}} - N_{\text{Al}} \mu_{\text{AlN}}^{\text{bulk}} + (N_{\text{Al}} - N_{\text{N}}) [(\mu_{\text{N}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{N}}^{\text{gas}}) + \mu_{\text{N}}^{\text{gas}}] \} \quad (6)$$

### 3.3 AlN(0001)/Mg(0001)界面

基于前文的讨论, 选择 11 层的 AlN(0001) 表面和 5 层的 Mg(0001) 表面用于界面模型的构建, 共建立 6 种可能存在的模型, 如图 1 所示。分别记作 N 终端和 Al 终端的 OT、HCP 和 FCC 位堆垛界面, OT 位界面是指 Mg(0001) 表面的界面原子正好位于 AlN(0001) 表面的第一层界面原子顶部; HCP 位界面是 Mg(0001) 表面的界面原子正好位于 AlN(0001) 的第二层原子正上方; FCC 位界面是 Mg(0001) 表面的界面原子正好位于 AlN(0001) 的第三层原子正上方。

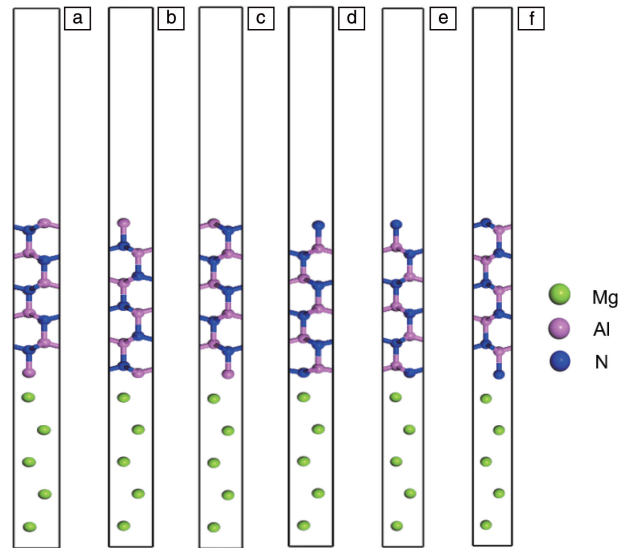


图 1 6 种堆垛方式的 AlN(0001)/Mg(0001) 界面模型, (a~c) N 终端界面模型, (d~f) Al 终端界面模型: (a, d) OT-site, (b, e) HCP-site, (c, f) FCC-site

Fig. 1 Six possible stacking sites for the AlN(0001)/Mg(0001) interfaces, (a~c) for N-terminated interfaces, and (d~f) for Al-terminated: (a, d) OT-site, (b, e) HCP-site, (c, f) FCC-site

### 3.4 界面粘附功

粘附功是评估界面稳定性的重要标准, 粘附功越大, 界面结合强度越高。因此, 粘附功常被用来表征界面结合强弱, 可以使用式(7)计算<sup>[19]</sup>:

$$W_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{AlN}}^{\text{slab}} + E_{\text{Mg}}^{\text{slab}} - E_{\text{AlN/Mg}}^{\text{total}}}{A} \quad (7)$$

式中,  $W_{\text{ad}}$  为粘附功,  $E_{\text{AlN/Mg}}^{\text{total}}$  为 AlN(0001)/Mg(0001) 界面的总能量,  $E_{\text{AlN}}^{\text{slab}}$  和  $E_{\text{Mg}}^{\text{slab}}$  分别为 AlN(0001) 和 Mg(0001) 两个表面构型的能量,  $A$  为 AlN(0001)/Mg(0001) 界面的横截面积。

为了提高粘附功计算的准确性, 采用了 UBER 法<sup>[20, 21]</sup> 来确定界面之间的最优间距。UBER 曲线用于拟

合不同界面距离下的粘附功, 从而选取界面较为稳定的界面距离。图 2 为 6 种 AlN(0001)/Mg(0001) 界面模型的 UBER 曲线。

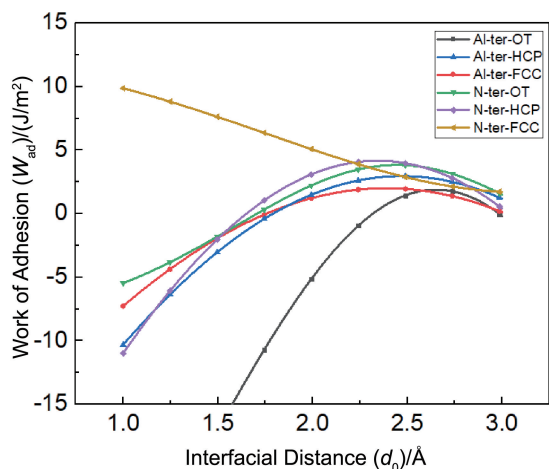


图 2 6 种 AlN(0001)/Mg(0001) 界面模型的 UBER 曲线

Fig. 2 UBER curves for the six AlN(0001)/Mg(0001) interface

除粘附功外, 界面能同样是评估界面稳定性的重要指标之一, 通常来说, 界面能越小, 界面能越稳定<sup>[22, 23]</sup>。其计算如式(8)<sup>[23]</sup>:

$$Y_{int} = E_{surf}^{Mg} + E_{surf}^{AlN} - W_{ad} \quad (8)$$

其中,  $Y_{int}$  为界面能,  $E_{surf}^{Mg}$  和  $E_{surf}^{AlN}$  分别为 Mg 表面和 AlN 表面的表面能。

表 4 列出了 6 种不同堆垛方式的 AlN(0001)/Mg(0001) 模型弛豫前后的粘附功、界面能和界面间距的计算值。其中 N 终端 FCC 位结构具有最大的粘附功 (10.72 J/m<sup>2</sup>), 且 N 终端结构粘附功均大于 Al 终端结构。一般来说, 界面粘附功大, 界面的结合强度更高, 界面结合更加紧密,

表 4 弛豫前后 6 种不同 AlN(0001)/Mg(0001) 界面结构的粘附功、界面能和界面间距

Table 4 Work of adhesion, interface energy and interfacial distance for the six AlN(0001)/Mg(0001) interface structures before and after relaxation

AlN(0001)/ Mg(0001) Stacking sites	Unrelaxed		Relaxed			
	$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$	$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$	$Y_{int}/(\text{J/m}^2)$	
Al-terminated OT	2.75	0.34	2.31	1.36	4.24	
Al-terminated	HCP	2.5	1.81	2.51	1.96	3.64
	FCC	2.25	1.34	2.23	1.52	4.08
	OT	2.5	2.93	2.05	4.10	3.76
N-terminated	HCP	2.25	2.68	2.04	3.97	3.89
	FCC	1.0	8.84	0.62	10.72	-2.86

界面结构也更加稳定。此外, N 终端 FCC 位结构还拥有最小的界面能 (-2.86 J/m<sup>2</sup>)。故 N 终端 FCC 位结构应该是这 6 种界面结构中最稳定的, 所以本文后续工作以该结构为主。

### 3.5 AlN/Mg-Ti 界面

在这一部分中, 主要研究 AlN/Mg 界面掺杂 Ti 前后的结构变化, 了解 Ti 元素引入对该界面结合的影响。为了更精确地建立掺杂 Ti 后的界面模型, 将 AlN/Mg 界面模型进行 (2×2) 超胞后再采用 Ti 原子替换 Mg 原子来达到掺杂 Ti 元素的效果。如图 3 所示, a, b 和 c 位置代表 Ti 原子在 Mg 原子层中可能掺杂的 3 个位置, 为了确定 Ti 原子的最佳掺杂位置, 根据式(9)<sup>[24]</sup> 分别计算 3 个不同位置的掺杂形成能:

$$E_{AlN/Mg \rightarrow Ti} = (E_{(AlN/(Mg_{n-1}, Ti))} - \mu_{Ti}) - (E_{AlN/Mg} - \mu_{Mg}) \quad (9)$$

其中,  $E_{(AlN/(Mg_{n-1}, Ti))}$  代表掺杂 Ti 原子后 AlN/Mg-Ti 界面的总能量;  $E_{AlN/Mg}$  代表未掺杂 Ti 原子的 AlN/Mg 界面的总能量;  $n$  代表 Mg 原子个数;  $\mu_{Ti}$  和  $\mu_{Mg}$  分别代表 Ti 原子和 Mg 原子的化学势,  $\mu_{Ti} = -1603.06 \text{ eV}$ ,  $\mu_{Mg} = -973.95 \text{ eV}$ 。

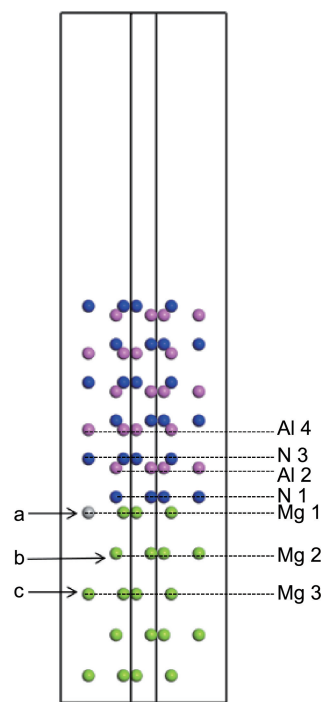


图 3 超胞后的 AlN/Mg-Ti 界面模型及掺杂位置

Fig. 3 Doping site of AlN/Mg-Ti interface after super cell

表 5 列出了由式(9)计算得出的各个掺杂位置的掺杂形成能, 其中 Ti 原子掺杂于 a 位置时, 掺杂形成能最小 (-2.14 eV), 因此 Ti 原子的最佳掺杂位置为 a 位置, 该掺杂体系更容易形成。

经式(7)计算可知, Ti 原子掺杂在 a 位置的 N 终端 FCC 位模型粘附功为 13.13 J/m<sup>2</sup>, 而未掺杂 Ti 的超胞界

表 5 不同掺杂位置的掺杂形成能

Table 5 The substitution formation energies for different substitution sites

Substitution site	a	b	c
Substitution formation energy/eV	-2.14	0.26	0.73

面粘附功为  $10.72 \text{ J/m}^2$ ，与未掺杂 Ti 的界面相比粘附功提升了 22.48%。再通过与表 4 比较可以发现，在引入 Ti 原子后界面的粘附功均大于未引入 Ti 原子的不同堆垛方式界面，这表明 Ti 的引入使得 AlN/Mg 界面的结合强度得到了增强。

### 3.6 电子结构与成键

界面的结合强度与原子间键的强度密切相关。因此，为了解添加 Ti 元素对 AlN/Mg 界面结合强度的影响，研究了掺杂前后界面的电子结构。用差分电荷密度来分析原子间的电荷转移，确定原子间的电荷积累区和电荷耗尽区。电荷密度差  $\rho_d$  可以用式(10)计算<sup>[25]</sup>：

$$\rho_d = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{Mg}} - \rho_{\text{AlN}} \quad (10)$$

其中， $\rho_{\text{total}}$  是界面体系的电荷密度， $\rho_{\text{Mg}}$  和  $\rho_{\text{AlN}}$  分别是 Mg 和 AlN 板的电荷密度。

图 4 为 Ti 掺杂前后 AlN(0001)/Mg(0001) 界面的差分电荷密度图，其中红色和黄色区域代表电荷积累，而蓝色和绿色区域则代表电荷耗尽。未掺杂的 AlN(0001)/Mg(0001) 界面差分电荷密度图(图 4a)显示，界面处 Mg 原子向 N 原子发生了明显的电荷转移，最终导致在 Mg 原子附近形成电荷耗尽区，这说明二者之间可能形成共价键进行键合。

从图 4b 可以看出，随着 Ti 原子的引入，Ti 原子附近的蓝色区域相较于 Mg 原子更加明显，这表明电荷的耗尽也有所增加。此外，界面处 N 原子的红色区域也变得更加显著。这种界面处电荷转移强弱对界面处的化学键形成极为重要。Ti 原子与 N 原子之间的电荷转移要明显强于 Mg 原子和 N 原子，这说明 Ti 原子与 N 原子在界面处具有很强的共价效应，形成了更强的共价键。与未掺杂 Ti 相比，掺杂 Ti 后界面原子间的电荷分布变得更加明显，界面电荷积累增强，表明 Ti 掺杂后界面原子间的化学键变得更强，界面结合强度得到提高。

为了进一步研究界面的结合强度，还计算了 Ti 掺杂前后的相关态密度，结果如图 5 所示。对于未掺杂的界面(图 5a)，界面处与远界面的原子态密度有所不同，尤其是 N 原子，在费米能级附近的峰值要明显高于远界面处，这可能是原子之间的相互作用所致。此外，界面处 Mg 的 2p 轨道与 N 的 2p 轨道存在一些峰值共振(0 和 -4 eV)，这表明已经形成了共价键。界面处 Mg 原子还存

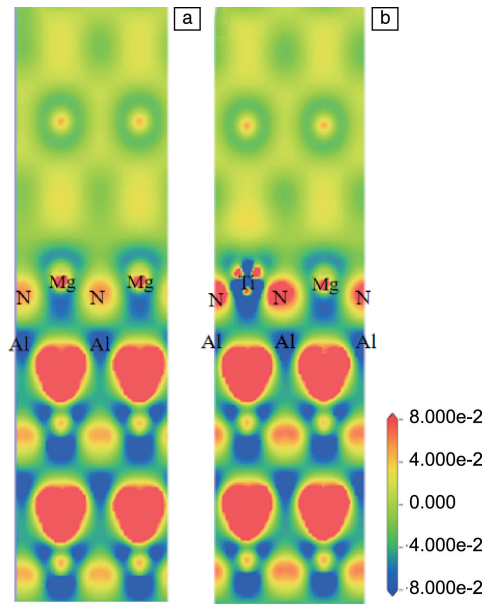


图 4 未掺杂(a)和 Ti 掺杂(b)的 AlN(0001)/Mg(0001) 界面差分电荷密度图

Fig. 4 Charge density of the undoped (a) and Ti-doped (b) AlN(0001)/Mg(0001) interface

在一定的 sp 轨道杂化现象，这也说明了共价键的存在。

图 5b 为 Ti 掺杂后界面的态密度图，可以看出 Ti 原子的态密度主要由 3d 轨道提供，且相较于同一界面处的 Mg 原子存在更多的与 N 原子的 p 轨道的峰值共振，这反映出了更强的共价效应。相关轨道的重叠态和共振峰也显示了 Ti 和 N 原子的轨道杂化，这也证明了界面处 Ti—N 键的存在。

表 6 为 Ti 掺杂前后界面处的 Mulliken 电荷布居和键布居，布居数通常用来分析原子间的电荷转移、成键类型及强弱<sup>[26]</sup>。正电荷布居数表示失去电子，负电荷布居数表示得到电子。如表 6 所示，界面处 N 原子的电荷布居数为负，Mg 和 Ti 的电荷布居数均为正，这说明 Mg 和 Ti 原子的电荷向 N 原子转移，与前文差分电荷密度结论一致。正键布居数表示共价键性质，值越靠近 1 代表共价性越强。与未掺杂 Ti 的界面相比，Ti 掺杂界面产生的 Ti—N 键布居数为 0.78，高于 Mg—N 键(0.59)；且 Ti 掺杂之后的 Mg—N 键布居数也高于掺杂前，这表明 Ti 的加入增强了界面之间的相互作用，同时形成了更强的共价键(Ti—N 键)。

## 4 结 论

(1) 通过对比粘附功发现，N 终端结构的粘附功均大于 Al 终端结构，且以 N 终端 FCC 位结构最为稳定，其粘附功达到  $10.72 \text{ J/m}^2$ ，界面间距为  $0.62 \text{ \AA}$ 。

(2) Ti 掺杂后的 N 终端 FCC 位 AlN(0001)/Mg(0001) 界面粘附功为  $13.13 \text{ J/m}^2$ ，比未掺杂时提高了

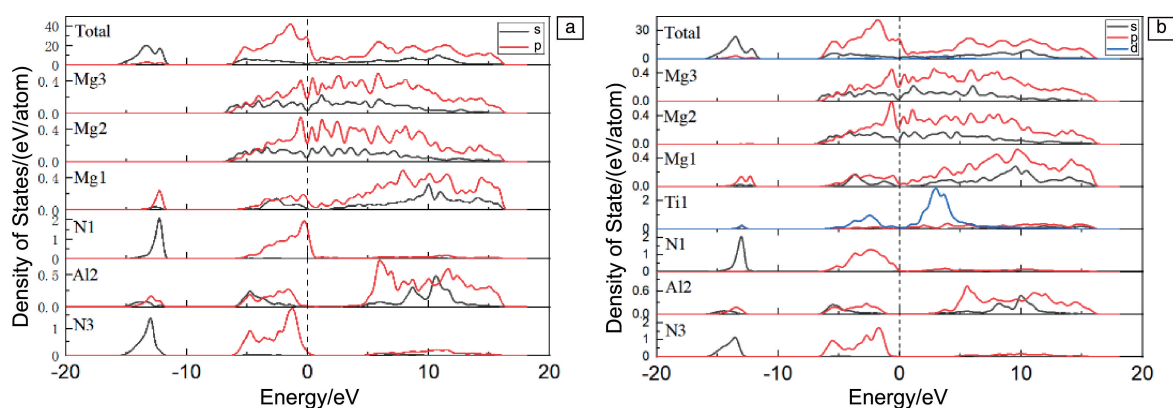


图 5 未掺杂(a)和 Ti 掺杂(b)的 AlN(0001)/Mg(0001) 界面态密度图

Fig. 5 Projected density of states(PDOS) of the undoped (a) and Ti-doped (b) AlN(0001)/Mg(0001) interface

表 6 Ti 掺杂前后界面处的 Mulliken 电荷布居和键布居

Table 6 Mulliken charge population and bond population at the interface before and after Ti-doping

	Atoms	s	p	d	Charge	Bond	Population
AlN/Mg	N	1.75	4.47		-1.22	Al—N	0.47
	Al	0.64	0.96		1.40	Mg—N	0.45
	Mg	2.44	6.67		0.89		
AlN/Mg-Ti	N	1.70	4.34		-1.05	Al—N	0.48
	Al	0.63	1.04		1.34	Mg—N	0.59
	Mg	2.36	6.78		0.86	Ti—N	0.78
	Ti	2.19	6.37	2.49	0.95		

约 22.48%，说明界面结合强度更高，显示出 Ti 的引入对改善界面性能的重要性。

(3) 对界面电子结构进行分析发现，Ti 原子的引入使得 AlN(0001)/Mg(0001) 界面的原子间电荷转移和化学键强度得到了增强。界面处形成了更强的 Ti—N 共价键，从而提高了界面的结合强度和稳定性。

## 参考文献 References

- [1] 孔令菲, 黄须强, 周慧敏, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(10): 3640–3646.  
KONG L F, HUANG X Q, ZHOU H M, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(10): 3640–3646.
- [2] 池方瀚, 李雪健, 施海龙, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(12): 929–941+984.  
CHI F H, LI X J, SHI H L, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(12): 929–941+984.
- [3] 张荻, 张国定, 李志强, 等. 中国材料进展[J], 2010, 29(4): 1–7.  
ZHANG D, ZHANG G D, LI Z Q, *et al.* Materials China[J], 2010, 29(4): 1–7.
- [4] WANG S Z, HUANG Y D, YANG L X, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 44(1): 259–269.
- [5] WANG S Q, YE H Q. Current Opinion in Solid State & Materials Science[J], 2006, 10(1): 26–32.
- [6] LIU P, XIE J, WANG A, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 517: 146040.
- [7] ZHANG S S, JIN W C, YANG H S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 457: 856–862.
- [8] LI R W, ZHANG X F, LIU S B, *et al.* Computational Materials Science[J], 2024, 244: 113152.
- [9] LI Z J, FU W, HU S P, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47(13): 18592–18601.
- [10] XU H F, ZHAO Y, YANG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 869: 159323.
- [11] 郭文波. Ti 元素对 B<sub>4</sub>C/Al 复合材料界面反应及其性能的影响研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.  
GUO W B. Study on the Effect of Ti Element on the Interfacial Reaction and Performance of B<sub>4</sub>C/Al Composites [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2022.
- [12] FISCHER T H, ALMLOF J. Journal of Physical Chemistry[J], 1992, 96(24): 9768–9774.
- [13] LIU R, YIN X, FENG K, *et al.* Computational Materials Science[J], 2018, 149: 373–378.

- [14] GANESHAN S, SHANG L S, WANG Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57 (13): 3876–3884.
- [15] YANG T X, CHEN X H, LI W, *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2022, 167: 110705.
- [16] KAZAN M, MOUSSAED E, NADER R, *et al.* *Physica Status Solidi* [J], 2007, 4: 204.
- [17] LIU B B, YANG J F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791: 530–539.
- [18] YANG T X, WEI M Z, DING Z Y, *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2020, 143: 109479.
- [19] 肖江波, 尧军平, 孙众, 等. *材料热处理学报*[J], 2020, 41(5): 28–33.  
XIAO J B, YAO J P, SUN Z, *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2020, 41(5): 28–33.
- [20] ZHUO Z M, MAO H K, XU H, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 456: 37–42.
- [21] ZHU C, YU T, WANG C. *Computational Materials Science* [J], 2020, 175: 109586.
- [22] 杨誉, 张艳革, 李祥艳, 等. *原子能科学技术*[J], 2024, 58(12): 2570–2580.  
YANG Y, ZHANG Y G, LI X Y, *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*[J], 2024, 58(12): 2570–2580.
- [23] JIAO X Y, FU W T, SHI Z J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831, 154867.
- [24] LV Z, YAO J P, TANG J Q, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(4): 1203–1210.
- [25] SHI Z, LIU S, ZHOU Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 773: 264–276.
- [26] XIAN Y J, QIU R Z, WANG X, *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2016, 478: 227–235.