活性元素 Ti 和 SiO₂ 界面结合机制的第一性原理计算

薛海涛,魏鑫,郭卫兵,张小明

(河北工业大学,天津, 300130)

摘要: Ti 元素是钎焊 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料重要的活性元素,因此,使用第一性原理计算研究了 Ti 和 SiO₂ 的界面结 合机制.分别建立了两种不同的终止面和化学计量比的界面,使用界面分离功、电子行为和界面能研究了界面原子 间的结合.结果表明,在 O 终止界面中,界面处 Ti 和 O 形成很强的离子-共价键,界面分离功最大可达到 8.99 J/m².在 Si 终止面界面中, Ti 和 Si 形成共价-离子键,界面分离功为 2.65 J/m².在温度为 1 173 K 时,当 Si 的活度大于 e⁻³⁵ 时,富 Si 界面的界面能更低,界面倾向于形成 Ti-Si 化合物.当 Si 的活度小于 e⁻³⁵ 时,富 O 界面在热力学上更 加稳定,界面倾向于形成 Ti-O 化合物.SiO₂ 中的 Si 被 Ti 置换出后,Si 扩散进入钎料,活度升高,与钎料中的 Ti 反 应生成 Ti-Si 化合物,所以界面结构为 SiO₂/Ti-O 化合物/Ti-Si 化合物/钎料.

关键词: 钛/二氧化硅; 第一性原理; 界面结合机制; 分离功; 电子行为

中图分类号: TG 454 文献标识码: A doi: 10. 12073/j. hjxb. 20190712001

0 序言

纤维石英增强的二氧化硅复合材料 (SiO_{2f}/SiO₂) 具备热稳定性好、介电常数低、透波性能好和强度高等优点, 广泛应用在导弹、卫星和火箭上^[1]. 在 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料的应用过程中, 经常涉及到与自身或者其它金属的焊接, 而钎焊是一种最常用的连接方法^[2].由于 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料的表面能很低, 普通钎料对 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料表面的润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性很差, 通常通过在钎料中添加活性元素来提高润湿性和方式。 前年和方式的方法。

在 AgCuTi 钎料和 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料界面均 发现了 Ti-O 和 Ti-Si 化合物, 但是真正与 SiO₂ 结 合的是哪种化合物并不清楚. 活性元素 Ti 在什么 条件下与 O 反应, 在什么条件下与 Si 发生反应, 界

收稿日期:2019-07-12

面的反应机制也不清楚.使用第一性原理计算能够 从原子和电子的尺度研究界面原子的结合和反应 机理.因此,文中使用第一性原理计算深入研究了 Ti和SiO₂的界面结合机制.

1 计算步骤与方法

使用第一性原理计算软件 Materials Studio 的 CASTEP 模块进行界面结合机理的研究,该软件基 于密度泛函理论,采用赝势平面波方法进行计算. 经过收敛性测试,交换关联能采用 GGA-PBE,截断 能设置为 340 eV,K 点网格设置为 3×6×1. 结构 弛豫时,最大力、最大应力和最大位移的收敛阈值 分别为 0.5 eV/nm, 0.1 GPa 和 0.2e⁻³ nm.

为了验证选择的计算参数能够满足计算精度 要求,对 Ti 的晶格进行了几何优化, 驰豫后 Ti 的晶 格参数为 a = b = 0.295 92 nm, c = 0.465 57 nm, 与 试验结果 (a = b = 0.295 06 nm, c = 0.467 88 nm) 和 其它文献^[7]中的计算结果均比较接近,证明了计算 参数选择的合理性.

对于 Ti/SiO₂ 界面, 根据构建界面的最小错配 度原则, 建立了 (3 × 1)Ti(10-10)/(3^{1/2} × 1)SiO₂(0001) 界面模型, (3 × 1)Ti(10-10) 层的晶格参数为: a =0.46788 nm, b=0.885 18 nm, $a=90^{\circ}$, 而 (3^{1/2} × 1)SiO₂ 层的晶格参数为: a = 0.491 00 nm, b = 0.850 44 nm,

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2019028);河北省自然科学基金 (E2019202407)

α = 90°.选用二者的平均数作为界面层的晶格参数.对于构建好的界面模型,〈001〉方向上的错配度为 2.35%,〈010〉方向上的错配度为 1.96%.根据表面能收敛性测试,建立了 6 层 Ti(10 - 10)/16 层 SiO₂ (0001)界面模型.在 z 轴方向上加入了厚度为 1.6 nm 的真空层来分离两个表面层的自由表面.

对于 SiO₂ (0001) 表面, 既有可能是 O 终止表 面, 也有可能是 Si 终止表面, 因此, 分别建立了 O 终止面界面 (O-T) 和 Si 终止面界面 (Si-T) 模型, 如图 1 所示. 在 O-T 界面中, Si 和 O 原子比为 1:2.4, 是一种富 O 界面; 在 Si-T 界面中, Si 和 O 原子比 为 1:1.67, 是一种富 Si 界面. 同时, 对于同一种终 止面界面, 建立了三种典型的对位模型: Ti 原子位 于 O 原子的正上方 (top), Ti 原子位于两个 O 原子 的桥位的上方 (bridge), Ti 原子位于三个 O 原子的 空位的上方 (hollow), 分别如图 1c, 1d, 1e 所示.





(b) Si termination surface; (c) top; (d) bridge;(e) hollow

2 结果与讨论

2.1 不同界面结构的分离功

使用分离功 (work of separation, W_{sep}) 来评价 Ti/SiO₂ 界面结合的强度. 通常, 分离功定义为把一

个界面可逆地分成两个自由表面所需的功,可以由式(1)计算得出^[8],即

$$W_{\rm sep} = (E_{\rm SiO_2} + E_{\rm Ti} - E_{\rm interface}) / A_{\rm interface}$$
(1)

式中: E_{SiO_2} , E_{Ti} 是单独的 SiO₂和 Ti 层的能量; $E_{interface}$ 是界面结构的总能量; $A_{interface}$ 是界面的面积. 分离功可以用结合能关系 (universal binding energy relation, UBER)^[9]的方法进行计算,在 UBER 方法中,手动地将界面距离由一个很大的值逐渐调小,直至分离功达到最大然后变小,这样就可以得 到最大的分离功和对应的平衡界面距离 (d_0). 然后,对分离功最大的界面结构进行驰豫,得到驰豫 后的分离功.在驰豫过程中,仅对界面上下各三层 原子进行驰豫,其余原子的位置保持固定不变.

图 2 为不同 Ti/SiO₂ 界面结构的 UBER 曲线, 曲线的峰值对应每种界面结构的最大分离功. 结果 显示 SiO₂ 表面的终止面以及界面原子对位对界面 结合强度均有影响. 总体来说, O 终止面界面的分 离功大于 Si 终止面界面的分离功,同时,相应的界 面平衡距离也更短,表明界面形成的 Ti-O 键比 Ti-Si 键更强且键长更短. 对于 O 终止面界面, hollow 对位界面的分离功最大为 7.48 J/m², 界面平衡距离 为 0.12 nm. 而 top 和 bridge 对位界面的分离功分 别为 6.24 J/m² 和 7.07 J/m². 对于 Si 终止面界面, 不同的对位对界面分离功影响较小, top 和 bridge 对位界面的 UBER 曲线基本重合,最大分离功为 2.24 J/m², 界面平衡距离为 0.20 nm, 而 hollow 对 位界面的分离功为 1.97 J/m².





图 3 为驰豫后的 Ti/SiO₂ 界面结构侧视图,其 中图 3a 为 O 终止面 hollow 对位界面驰豫以后的 界面结构,驰豫后界面的分离功为 8.99 J/m²,大于 未驰豫的界面分离功.在弛豫过程中,界面处的 Ti 原子和 O 原子逐渐向对方运动.同时发现,次界 面层的 Ti 原子也运动到界面与 O 成键, 表明 O 对 Ti 有很强的的吸引力. 界面的 Ti-O 键长由驰豫前 的 0.238 2 nm 缩短到 0.201 2 ~ 0.206 3 nm, 这已 经与 TiO₂ 体相内 Ti-O 键长 (0.197 3 nm) 极为接 近. 图 3b 为 Si 终止面 hollow 对位界面驰豫以后的 界面结构, 驰豫后界面的分离功为 2.65 J/m², 同 样也大于未弛豫的界面分离功. 弛豫后界面的 Ti-Si 键长 0.246 7 ~ 0.253 1 nm, 略大于驰豫前键长 (0.242 3 ~ 0.247 3 nm). 而 TiSi₂ 化合物中的 Ti-Si 键长为 0.274 1 nm.



图 3 驰豫后的 Ti/SiO₂ 界面结构侧视图

Fig. 3 Side view of relaxed Ti/SiO₂ interfacial structure.
(a) O termination surface; (b) Si termination surface

2.2 电子行为

原子间的键合强度决定了界面的力学性能,因此,进一步研究了Ti/SiO₂界面的电子行为.

图 4 为驰豫后界面的差分电荷密度图,其中 图 4a 为 O 终止界面的差分电荷密度图,差分密度 图是由整个界面的电子密度减去每个原子初始的 电子密度得到的.可以看出,界面处的 O 原子周围 有电荷聚集区,而 Ti 原子周围有电荷大耗散区,表 明 O 原子和 Ti 原子分别得到和失去电子,变为负 离子和正离子,并通过静电引力形成离子键.使用 Mulliken 布居数半定量地评价了电荷转移和离子 性,结果显示 Ti1 和 O1 原子的布居数分别为 +0.24 和-0.91,界面 Ti1-O1 的键集居数为 0.29, 表明界面形成的 Ti-O 键主要是离子键.图 4b 为 Si 终止面界面的差分电荷密度图,界面处的 Ti2和Si2原子周围均有电荷的耗散区,说明两个 原子均失去电子,两个原子间的区域有电荷的聚 集区,说明电子归两个原子共有,键合有共价键的 成分.Ti2和Si2原子的布居数分别为-0.27和 +1.04,说明界面的Ti和Si原子之间也有电荷转 移,键合有离子键的成分,Ti2-Si2键的键集居数 为0.76,说明界面的Ti-Si键的离子键成分较小, 共价键的成分较大.







图 5 为驰豫后界面特定原子的分态密度图 (partial density of stats, PDOS), 其中图 5a为 0 终 止界面的 PDOS, 可以发现 Ti 和 O 原子的态密度 在-11.5~+1.3 eV的能量范围内有明显的重叠, 对应 Ti-3d/O-2p 电子的强烈杂化, 表明原子之间 的离子键结合.同时,Ti的p和d轨道在-22.5~ -19.3 eV的能量范围出现了很小的峰,与O-s轨 道电子态密度的峰在同一位置,这个位置的峰宽 度较窄, 表明电子局域化程度较高, 界面的 Ti-O键还有小部分共价键的成分.图 5b为 Si终止 面界面部分原子的态密度图,在-11~+1 eV 能量 区域, Si和Ti有范围较大的峰的重合, 表明之间 的键合有离子键的成分. 在-3~+1 eV 能量范围 内,有重合度很高,宽度很窄的峰,表明键合有共 价键的成分,说明界面形成的 Ti-Si 键是共价-离 子混合键.

2.3 界面能

界面能 (y) 可以用来评价特定条件下界面结构 的热力学稳定性, 界面能可以由下式计算得到^[10]

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left(G_{\text{slab}} - N_{\text{O}} \mu_{\text{O}} - N_{\text{Si}} \mu_{\text{Si}} - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}} \right) = \frac{1}{2A} \left[G_{\text{slab}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} \mu_{\text{SiO}_2}^0 - \left(N_{\text{Si}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} \right) \mu_{\text{Si}} - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}}^0 \right]$$
(2)

式中: G_{slab} 是界面的吉布斯自由能; N_i 和 μ_i 分别是

i(*i* = Si, O, Ti, SiO₂) 原子的数量和化学势.



图 5 驰豫后界面特定原子的 PDOS

Fig. 5 PDOS projected on selected atoms of interface after relaxation. (a) O termination surface; (b) Si termination surface

$$\mu_{\rm Si} = \mu_{\rm Si}^0 + kT \ln a_{\rm Si} \tag{3}$$

 $\gamma = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{slab}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} \mu_{\text{SiO}_{2}}^{0} - \left(N_{\text{Si}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} \right) \left(\mu_{\text{Si}}^{0} + kT \ln a_{\text{Si}} \right) - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}}^{0} \right]$ (4) T能是 O 终止面, 也有可能 面稳定.因此, 在使用含 Ti 钎料钎焊 SiO₂ 时, 界面

度.因此,界面能可以进一步表示为

处易形成 Ti-O 化合物,反应式如下

式中: k 是玻尔兹曼常数; T 是温度; a_{Si} 是 Si 的活

 $Ti + SiO_2 \rightarrow Ti - O + Si$ (5)

SiO₂中的 Si 就被 Ti 置换出来. Si 扩散进入钎料后,活度升高,与钎料中的 Ti 反应生成 Ti-Si 化合物,即

$$Ti + Si \rightarrow Ti - Si$$
 (6)

界面应该为 SiO₂/Ti-O 化合物/Ti-Si 化合物/钎料.

3 结论

(1) 建立了错配度很小的 Ti(10-10)/SiO₂(0001) 界面模型,分别考虑了不同的终止面和原子对位. 结果发现,O终止面界面的分离功大于 Si 终止面界 面的分离功,同时,相应的界面平衡距离也更短,对 于 O 终止面界面,驰豫后分离功最大为 8.99 J/m², Si 终止面界面为 2.65 J/m².

(2)使用差分电荷密度、Mulliken 布局数和态 密度研究了界面电子行为,发现在 O 终止面界面,

SiO₂的表面既有可能是 O 终止面, 也有可能 是 Si 终止面. 根据之前的结算结果, 如果 O 终止面 界面稳定, 界面会形成 Ti-O 化合物; 如果 Si 终止面 界面稳定, 界面会形成 Ti-Si 化合物. 图 6 为 Ti/SiO₂ 界面在 1 173 K 时的不同界面结构的界面能. 对于 富 Si 界面, 界面能随着 Si 活度的下降而上升, 而 富 O 界面显示出相反的趋势. 当 Si 的活度大于 e⁻³⁵ 时, 富 Si 界面稳定, Si 的活度小于 e⁻³⁵ 时, 富 O 界





价键,也有部分离子键的成分.

(3) 在钎焊温度 1 173 K 下, 当 Si 的活度大于 e⁻³⁵ 时, 富 Si 界面稳定, Si 的活度小于 e⁻³⁵ 时, 富 O 界 面稳定. 在使用含 Ti 钎料钎焊 SiO_{2t}/SiO₂ 复合材 料时, 界面处易形成 Ti-O 化合物. SiO₂中的 Si 被 Ti 置换出来. Si 扩散进入钎料后, 活度升高, 与钎 料中的 Ti 反应生成 Ti-Si 化合物, 所以界面应该为 SiO₂/Ti-O 化合物/Ti-Si 化合物/钎料.

参考文献

- Sun Z, Zhang L X, Qi J L, *et al*. Brazing of SiO_{2f}/SiO₂ composite modified with few-layer graphene and Invar using AgCuTi alloy[J]. Materials & Design, 2015, 88: 51 – 57.
- [2] Lin J H, Luo D L, Chen S L, *et al.* Control interfacial microstructure and improve mechanical properties of TC4-SiO_{2f}/SiO₂ joint by AgCuTi with Cu foam as interlayer[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16619 – 16625.
- [3] Liu X, Huang X M, Ma H B, et al. Microstructure and properties of the joints of ZrO₂ ceramic/stainless steel brazed in vacuum with AgCuTi active filler metal[J]. China Welding, 2018, 27(02): 52 – 56.
- [4] Xin C, Yan J, Xin C, et al. Effects of Ti content on the wetting behavior and chemical reaction in AgCuTi/SiO₂ system[J]. Vacuum,

2019, 167: 152 - 158.

- [5] Zhang L X, Wu L Z, Liu D, *et al.* Interface microstructure and mechanical properties of the brazed SiO₂ glass ceramic and 30Cr3 high-tensile steel joint[J]. Materials Science & Engineering: A, 2008, 496(1-2): 393 – 398.
- [6] 林景煌, 霸金, 亓钧雷, 等. SiO_{2t}/SiO₂ 复合材料表面碳活化辅助 钎料润湿机理 [J]. 焊接学报, 2017, 38(5): 83 - 86.
 Lin Jinghuang, Ba Jin, Qi Junlei, *et al.* Wetting mechanism of carbon activated auxiliary solder on the surface of SiO_{2t}/SiO₂ composite[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(5): 83 - 86.
- [7] Li J, Yang Y, Li L, *et al.* Interfacial properties and electronic structure of β-SiC(111)/α-Ti(0001): A first principle study[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(2): 55 60.
- [8] Du J L, Fang Y, Fu E G, et al. What determines the interfacial configuration of Nb/Al₂O₃ and Nb/MgO interface[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 33931.
- Shi S, Tanaka S, Kohyama M. First-principles study of the tensile strength and failure of alpha-Al₂O₃(0001)/Ni(111) interfaces[J]. Phyical Review B, 2007, 76(7): 075431.
- [10] Yang L T, Jiang Y, Wu Y, *et al.* The ferrite/oxide interface and helium management in nano-structured ferritic alloys from the first principles[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 474 – 482.

通信作者简介: 郭卫兵, 讲师; Email: gwbingo@163.com.

(编辑: 钟常远)

第一作者简介:薛海涛, 1975年出生,博士,副教授;主要从 事异种材料焊接研究工作;发表论文 20余篇; Email: xuehaitao@126.com.