

## TiB<sub>2</sub>(0001)表面性质的密度泛函理论

王春雷, 周理海, 胡雪慧, 孙海滨

(信阳师范学院 物理电子工程学院, 信阳 464000)

**摘要:** 用第一性原理方法分析两种TiB<sub>2</sub>(0001)表面的几何和电子结构。结果表明: 两种TiB<sub>2</sub>(0001)表面都不发生重构, 但表面几层原子都出现明显的弛豫现象, 其中以终止于硼原子的表面弛豫尤为明显, 而终止于钛原子的表面相对较稳定, 弛豫较轻; 进一步对两种不同表面的表面能分析表明, 终止于钛原子的表面在更宽的范围内具有较低的表面能; 这些结果说明, 终止于钛原子的表面较稳定。

**关键词:** TiB<sub>2</sub>(0001)表面; 密度泛函理论; 表面弛豫; 表面能

中图分类号: TG 148; O 641

文献标识码: A

## Density functional theory on characteristics of TiB<sub>2</sub> (0001) surface

WANG Chun-lei, ZHOU Li-hai, HU Xue-hui, SUN Hai-bin

(College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The geometry and electronic structure of two different TiB<sub>2</sub> (0001) surface were investigated by the method of density functional theory. The results indicate that there will be no reconstruction phenomenon for both different TiB<sub>2</sub> (0001) surfaces, while there will be obvious relaxation, especial for the B-terminated surface, in top-three layers. The surface energies of the two kinds of surfaces are also analyzed. The results show that the surface energy of Ti-terminated is lower in much wider range compared with that of B-terminated surface. So it can be believed that Ti-terminated surface maybe the stable TiB<sub>2</sub> (0001) surface.

**Key word:** TiB<sub>2</sub> (0001) surface; density functional theory; surface relaxation; surface energy

AlB<sub>2</sub>型过渡金属二硼化物由于具有良好物理化学性能, 而越来越受到人们的关注<sup>[1-5]</sup>。TiB<sub>2</sub>是AlB<sub>2</sub>型过渡金属二硼化物的一种, 由于其具有独特的物理与化学性能, 例如具有高熔点、高化学稳定性、高抗氧化能力、高硬度和优良的导电性等特点而被广泛的研究<sup>[6-8]</sup>。然而目前这些研究主要是针对TiB<sub>2</sub>结构和体性能方面, 对TiB<sub>2</sub>表面性能报道较少, 而这方面的研究显然具有一定的理论和实践意义。首先, TiB<sub>2</sub>是铝及其合金良好的晶粒细化剂, 然而对于其细化机理还不太清楚, 对其细化行为的讨论还仍然停留在假设的基础上。根据目前的实验结果, TiB<sub>2</sub>粒子本身并不能使

铝晶粒形核而被推向晶粒边界, 但当熔体中存在过量的自由钛原子时, 可能由于这些钛原子以某种方式向TiB<sub>2</sub>表面偏析, 并最终在其表面形成一个类TiAl<sub>3</sub>壳层, 从而将TiB<sub>2</sub>转化为铝的有效形核中心<sup>[9-11]</sup>; 其次, 近年来, 尤其在MgB<sub>2</sub>超导电性<sup>[12]</sup>发现以来, 过渡金属二硼化物表面薄膜性质再次引起了人们的关注<sup>[13-14]</sup>; TiB<sub>2</sub>和MgB<sub>2</sub>具有相同的晶体结构, 并且TiB<sub>2</sub>本身具有很好的物理化学性质, 因此TiB<sub>2</sub>表面可能是MgB<sub>2</sub>理想的形核生长基底。显然, 所有这些都与TiB<sub>2</sub>表面特性有着紧密的联系。但到目前为止, 有关这方面的实验或理论数据还未见相关报道。本文作者应用第一性原

理计算方法,对TiB<sub>2</sub>(0001)面的构型、弛豫、表面电子结构及表面能进行了系统研究,该结果对了解TiB<sub>2</sub>(0001)面性质以及进一步揭示TiB<sub>2</sub>在铝晶粒细化过程中所扮演的角色具有积极的意义。

## 1 晶体结构与计算模型及方法

计算采用基于密度泛函理论的CASTEP软件包完成<sup>[15]</sup>。采用梯度近似交换关联超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用(B 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>, Ti 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup> 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>)。结构模型采用BFGS算法进行优化与弛豫。基态能量计算应用了Pulay密度混合法,收敛精度为2×10<sup>-6</sup> eV,平面波截断能E<sub>cut</sub>设为340 eV。CASTEP采用了投影法将电子平面波态转化为定域态,定义了投影算符 $\hat{P}(k)$ 作用于平面波态,得到轨道重叠矩阵 $S(k)$ ,然后运用Mulliken原理进行核外电子布居计算。

采用周期性边界的超晶胞模型进行表面模拟。考虑到TiB<sub>2</sub>(0001)表面可以终止于钛原子也可以终止于硼原子,因此在计算中采用对称结构模型,如图1所示。在实际计算的过程中,分别构建了5、7、9和11层模型,经过晶格弛豫后发现,当模型层数达到7层以上时就具有体材料的性质,因此在下面的分析过程中,主要以9层模型为例。为了有效地模拟表面,必须保证z方向原子层没有相互作用,因此要有足够的真空层。经过几次计算测试,发现当真空层厚度在1.0 nm以上时,上述的相互作用几乎可以忽略,本次计算中将真空层的厚度选定为1.6 nm。

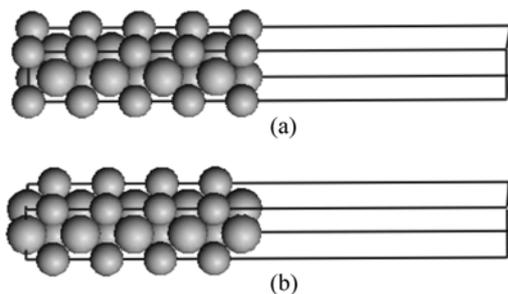


图1 TiB<sub>2</sub>(11 $\bar{2}$ 0)表面结构示意图

Fig.1 Schematic view of supercells for TiB<sub>2</sub>(11 $\bar{2}$ 0) surfaces terminated with Ti(a) and with B(b) atoms, respectively

为了说明本工作的可靠性,计算了TiB<sub>2</sub>晶格常数和形成能,结果列于表1,表1还同时列出了TiB<sub>2</sub>晶格常数和形成能的实验值。通过对比可以看出,两者差别很小,说明本工作是可靠的。

表1 TiB<sub>2</sub>的晶体结构常数及其形成能

Table 1 Lattice constant and form-energy of TiB<sub>2</sub>

	Lattice constant/nm		Form-energy
	a	b	- $\Delta f$ /eV
Experiment <sup>[1]</sup>	0.302 6	0.322 8	3.405
This work	0.302 0	0.322 2	3.251

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 TiB<sub>2</sub>(0001)表面弛豫

让表面结构进行充分弛豫,以消除加在表面层原子上的应力,从而得到更加稳定的结构。

弛豫结果表明,TiB<sub>2</sub>(0001)表面原子不发生重构,但却有明显的弛豫现象。为了定量描述TiB<sub>2</sub>(0001)表面原子弛豫情况,定义如下式子:

$$\Delta_{ij} = \frac{l'_{ij} - l_{ij}^0}{l_{ij}^0} \times 100\%$$

式中 $\Delta_{ij}$ 为相邻第*i*和第*j*层之间距弛豫前后相对变化百分比; $l'_{ij}$ 为弛豫后相邻的第*i*和第*j*层之间距; $l_{ij}^0$ 为弛豫前理想晶体相邻层之间距,这里规定表面原子层为第1层。表2分别给出了终止于钛和硼的TiB<sub>2</sub>(0001)表面弛豫后相邻层间距的变化。可以看出,两种表面各相邻层之间存在不同程度的弛豫现象。对于终止于硼原子的TiB<sub>2</sub>(0001)表面,第一、第二层和第二、第三层之间距分别变化-7.4%和2.2%;对于终止于钛原子的TiB<sub>2</sub>(0001)表面,其第一、第二层和第二、第三层之间距则分别变化-5.03%和0.62%。此外对于两种类型表面,再靠内的各相邻层之间距变化已不太明显。从上面的数据可以看出,两种TiB<sub>2</sub>(0001)表面都存在较大的弛豫现象,但总体来看,终止于钛原子的表面各层间距弛豫程度明显较小,这说明终止于钛原子的TiB<sub>2</sub>(0001)表面可能是较稳定的表面。TiB<sub>2</sub>微晶是铝晶粒良好的晶粒细化剂,而TiB<sub>2</sub>微晶的晶粒细化行为与其表面特性有着紧密的联系,通过计算证明,TiB<sub>2</sub>(0001)表面的稳定性及较大的晶格弛豫现象,这对进一步认识其晶粒细化行为将会起到积极作用。文献[4, 16]分别计算了与钛同族的Zr和Hf的二硼化物(0001)表面情况,其结果与本工作计算结果相似,这在一定程度上佐证了本工作的正确性。

### 2.2 TiB<sub>2</sub>(11 $\bar{2}$ 0)面电子结构与功函数

表3列出了上述两种表面弛豫前后电荷布局分

表 2 两种  $\text{TiB}_2(0001)$  表面弛豫结果

Table 2 Relaxation result of two  $\text{TiB}_2(0001)$  surfaces

Termination	Interlayer	Expansion or contraction ratio/%
Ti	$\Delta_{12}$	-5.03
	$\Delta_{23}$	0.62
	$\Delta_{34}$	-0.20
	$\Delta_{45}$	0
B	$\Delta_{12}$	-7.4
	$\Delta_{23}$	2.20
	$\Delta_{34}$	0.30
	$\Delta_{45}$	-0.15

析。可以看出, 两种不同表面在弛豫前后电荷布局都没有发生明显变化, 这表明弛豫前后在比邻层的钛原子和硼原子之间没有发生明显的电荷转移; 比较弛豫前后 B—B 键的变化情况, 发现弛豫前后键长没有明显改变, 这也从另一方面说明在钛和硼原子间没有明显电荷转移。但是根据上面表面结构优化结果, 两种表面的第一、第二及第二、第三层之层间距存在明显的变化, 这一现象无法从电荷布局分析中得到合理解释。据此分析  $\text{TiB}_2(11\bar{2}0)$  面的电荷密度和差分电荷密度。面电荷密度图可以用等高线表示晶体表面以及不同晶面上电子密度分布, 可以直观地得到价电子局域分布情况。图 2 和图 3 分别给出了上述两种表面的电荷密度分布和差分电荷密度分布, 其中电荷密度等高线图上的间隔值设定为 20, 而差分电荷密度等高线图上的间隔值设定为 3。图 2(a)所示为终止于硼原子的  $\text{TiB}_2(11\bar{2}0)$  面弛豫后的电荷分布。可以看出, 同一层间的 B—B 键之间强的共价键作用, 以及弛豫后表面层硼原子与其近邻的第二层钛原子之间的相互作用有所加强; 图 2(b)所示为  $\text{TiB}_2(11\bar{2}0)$  面弛豫前后的差分

电荷分布。可以看出在表面硼原子上方真空层中的电荷密度有所降低, 而在第一层与第二层之间的电荷密度有明显的增加, 如图 2(b)所示, 显然第一层硼原子与第二层钛原子之间的相互作用增强, 因此在这两层之间的距离将会缩短; 此外, 可以看到在第二层与第三层之间的电荷密度存在一定程度的减少, 因此这两

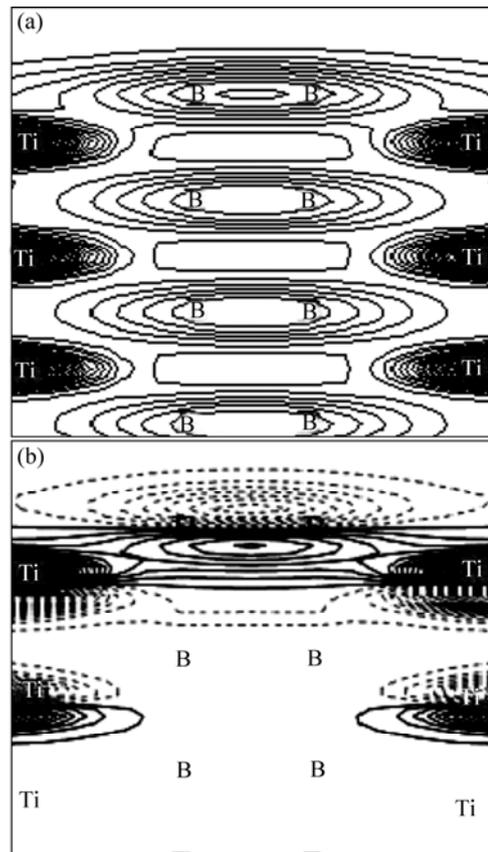


图 2  $\text{TiB}_2(11\bar{2}0)$  面的电荷密度分布和差分电荷密度分布  
Fig.2 Distributions of charge density (a) and charge density difference (b) on  $(11\bar{2}0)$  surface of  $\text{TiB}_2$  (Slab is B-terminated. Solid and dash lines in Fig.(b) denote accumulation and depletion of charge density in  $(11\bar{2}0)$  surface, respectively)

表 3 不同  $\text{TiB}_2(0001)$  表面弛豫前后原子电荷布局

Table 3 Charge population of relaxation/unrelaxation's  $\text{TiB}_2(0001)$  surface

Termination	Layer No	Specy	Relaxation				Unrelaxation			
			s	p	d	Total	s	p	d	Total
Ti	1	Ti	2.41	6.41	2.66	11.48	2.44	6.43	2.64	11.51
	2	B	0.92	2.65	-	3.57	0.92	2.64	-	3.56
	3	Ti	1.88	6.19	2.75	10.81	1.88	6.18	2.74	10.80
B	1	B	1.03	2.41	-	3.44	1.03	2.37	-	3.40
	2	Ti	1.87	5.96	2.71	10.54	1.91	6.02	2.68	10.61
	3	B	0.93	2.65	-	3.58	0.93	2.66	-	3.59

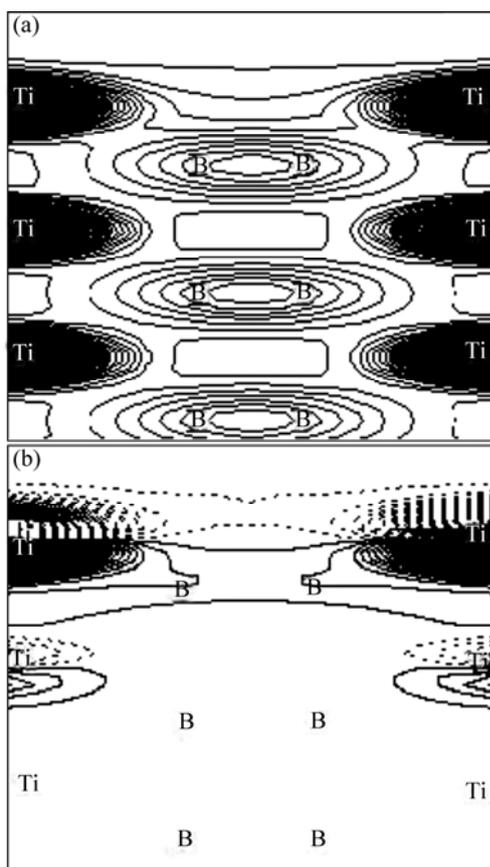


图3  $\text{TiB}_2(11\bar{2}0)$ 面的电荷密度分布和差分电荷密度分布  
**Fig.3** Distribution of charge density (a) and difference charge density (b) on  $(11\bar{2}0)$  surface of  $\text{TiB}_2$  (Slab is Ti-terminated. Solid and dash lines in figure (b) denote accumulation and depletion of charge in  $(11\bar{2}0)$  surface, respectively)

层之间的作用减弱, 距离加长, 如表2所示。图3所示为表面层是钛原子时的电荷和差分电荷密度分布情况, 结果与图2大体相似, 只是在第一层与第二层之间电荷增加没有表面为硼原子时那样明显, 因此, 此时层间距收缩程度较小, 如表2所示。结合电荷的布局分析与电荷密度分布情况, 可以看出, 两种表面的第一层与第二层原子之间相互作用增强不是由于电荷转移造成的, 而是由于在表面层处化学键的突然截断, 导致表面层处电子有更大的几率局域在第一与第二层原子之间, 形成了新的电子态, 导致相互作用加强。另外, 根据图2和3, 对于两种表面, 真空层中的电荷分布都存在不同程度的减少, 相比较而言, 以硼原子构成的表面层电荷减少幅度较大。

为了更清楚的认识这两种不同表面的性质, 还计算了它们的功函数和态密度。从图4可以看出, 表面态密度与体相大体相似, 都存在着费米能隙, 这主要是B—B之间强共价键所致; 但是表面态密度与体相相

比也存在着明显不同, 比如两种表面态密度在费米能级(已归零)附近出现急剧增加, 这主要是由钛原子贡献的, 这是因为根据 $\text{TiB}_2$ 的结构, 表面处化学键的截断, 对强相互作用的B—B共价键影响较小, 而对钛原子的成键情况产生较大影响, 导致电子态重新分布。两种表面在费米能级处都具有较高的态密度, 说明两种表面都是较活泼的表面。此外, 分析了两种表面的功函数, 结果如图5所示。表面功函数定义为真空能级与费米能级之差, 从图中可以看出, 当层厚度 $\geq 7$ 层时, 两种表面的功函数几乎不再发生变化, 这说明此时材料已经具有体材的性质, 另外, 终止于钛和硼两种表面的功函数分别为4.71 eV和6.07 eV, 终止于钛的表面功函数较低, 这是因为正离子在外的表面偶极矩较低。表面功函数是标志表面得失电子能力的一个物理量, 与表面的性质有着紧密的联系, 两种不同表面功函数存在显著差异, 这将会进一步影响其

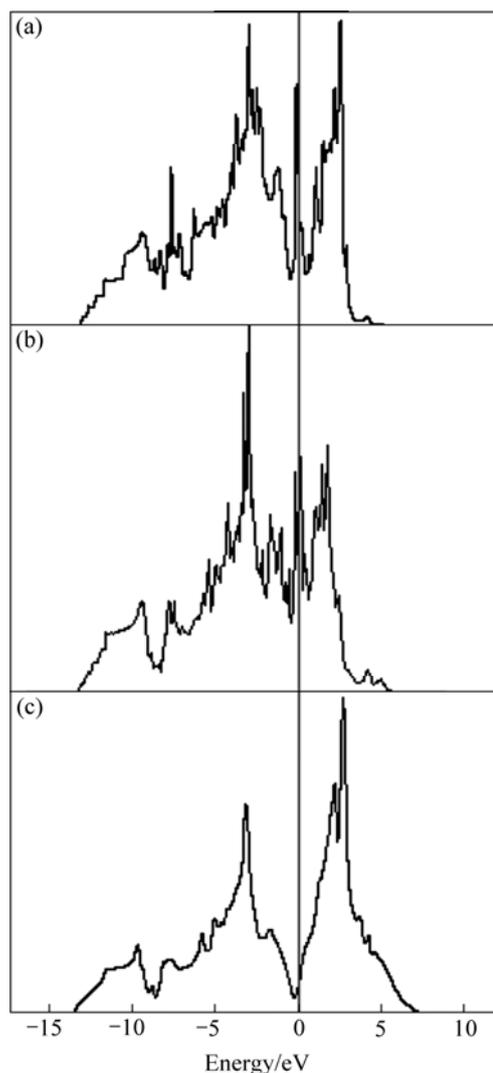


图4  $\text{TiB}_2$ 表面和体相总态密度  
**Fig.4** Total dos of surfaces and bulk  $\text{TiB}_2$ : (a) B-terminated surface; (b) Ti-terminated surface; (c) Bulk  $\text{TiB}_2$

吸附行为。态密度及功函数的信息对进一步分析表面的吸附以及表面的稳定性都具有积极意义。

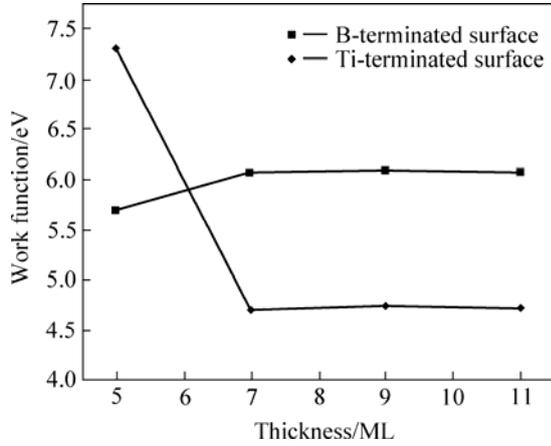


图5 两种不同表面功函数与层厚度之间的关系

Fig.5 Relationships between work function and thickness of two different surfaces

### 2.3 $\text{TiB}_2(0001)$ 表面能分析

表面能是一个重要物理量, 通过分析表面能, 可以进一步了解表面稳定性和表面吸附能力等许多信息。本次计算中, 由于采用对称表面, 所以得到的板层结构是非化学计量比的, 因此在计算表面能的过程中必须考虑钛和硼的化学势。这里只考虑基态(0 K)的情况, 所以表面能的计算式定义如下<sup>[18-19]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} - N_{\text{B}} \mu_{\text{B}}^{\text{slab}}) \quad (1)$$

式中  $E_{\text{slab}}$  为计算模型完全弛豫后的能量值;  $N_{\text{Ti}}$ ,  $N_{\text{B}}$  分别为模型中的钛和硼原子个数;  $\mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}}$ ,  $\mu_{\text{B}}^{\text{slab}}$  分别为模型中钛和硼的化学势。根据物理化学原理, 体相的化学势应该与表面相的化学势相平衡, 即有下式成立:

$$\mu_{\text{TiB}_2}^{\text{bulk}} = 2\mu_{\text{B}}^{\text{slab}} + \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1):

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - N_{\text{Ti}} \mu_{\text{TiB}_2}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{B}}^{\text{slab}} (2N_{\text{Ti}} - N_{\text{B}})) \quad (3)$$

另外, 根据化学反应原理,  $\text{TiB}_2$  的化学势( $\mu_{\text{TiB}_2}^{\text{bulk}}$ )与单质相时钛和硼的化学势( $\mu_{\text{B}}^{\text{bulk}}$ ,  $\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ )和形成能( $\Delta f$ )之间应有如下关系:

$$\mu_{\text{TiB}_2}^{\text{bulk}} = 2\mu_{\text{B}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} + \Delta f \quad (4)$$

联立式(2)和(4)可以得到:

$$\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} + \Delta f = 2(\mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}}) \quad (5)$$

又由

$$\mu_{\text{Ti}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Ti}}^{\text{slab}} \geq 0, \quad \mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}} \leq 0$$

可得:

$$\frac{1}{2} \Delta f \leq \mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}} \leq 0 \quad (6)$$

根据计算,  $\Delta f = -3.251$  eV, 综合以上各式, 可得  $\text{TiB}_2(0001)$  表面能与  $(\mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}})$  之间的关系, 如图6所示。

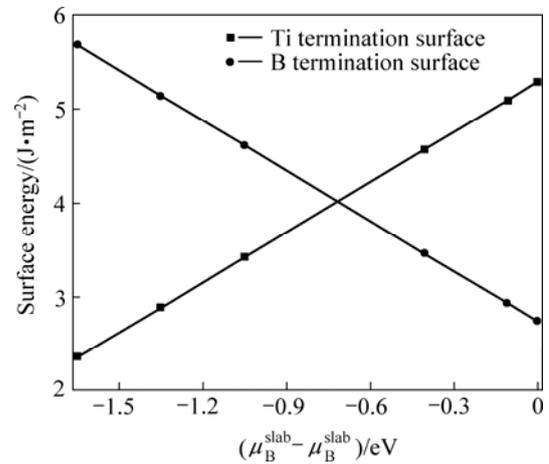


图6  $\text{TiB}_2(0001)$ 表面能与  $(\mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}})$  之间的关系

Fig.6 Relationships between surface energy of  $\text{TiB}_2(0001)$  and  $(\mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}})$

从图6可以看出, 当  $-0.71 < \mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}} \leq 0$  eV 时, 终止于硼原子的表面具有较低的表面能, 是较稳定的表面, 与此相比, 终止于钛原子的表面在更宽的范围  $(-1.62 < \mu_{\text{B}}^{\text{slab}} - \mu_{\text{B}}^{\text{bulk}} < 0.71)$  内能够稳定存在, 结合上面的弛豫及电荷密度分析, 可见终止于钛原子的  $\text{TiB}_2(0001)$  表面是更加稳定的表面。文献[4, 16, 19]报道了与钛同族的二硼化物( $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ )(0001)表面研究结果, 其结论与本研究的计算相似。一般而言, 同族元素具有相似的化学性质, 综合分析这些因素, 可以总结出这样一条规律, 对于第IV副族过渡金属二硼化物, 终止于过渡金属的(0001)表面应该是更加稳定的表面。此外, 根据计算结果, 无论哪种表面都具有较高的表面能, 这和先前的推测<sup>[10, 20]</sup>是相一致的, 这说明该表面是较活泼的表面, 这对进一步研究  $\text{TiB}_2$  粒子在形核中的作用具有重要的意义。

### 3 结论

1) 两种类型的TiB<sub>2</sub>(0001)表面都不发生重构, 终止于钛原子的表面在弛豫前后各相邻原子层的收缩或膨胀都明显小于相应的终止于硼原子的表面; 终止于硼原子的表面具有较低的功函数。

2) 电荷布局分析和差分电荷分析表明, 表面处较大弛豫现象主要是由于化学键在表面层处突然截断, 导致电子有更大几率局域在表面相邻两层原子之间, 使其相互作用加强, 键长收缩; 表面处化学键的截断对钛的成键情况产生较大影响, 使得其电子态重新分布, 在费米能级处出现了较大态密度。

3) 对表面能分析表明, 与终止于硼原子的表面相比, 终止于钛原子的表面在更宽的范围内具有较低的表面能, 结合以上信息, 可以说明终止于钛原子的表面是较稳定的表面。

### REFERENCES

- [1] VAJEESTON P, RAVINDRAN P, RAVI C, ASOKAMANII R. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB<sub>2</sub>-type transition-metal diborides[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63: 045115-045126.
- [2] KAWANOWA H, SOUDA R, YAMAMOTO K, OTANI S, GOTOH Y. Electronic structure of graphitic boron at a TaB<sub>2</sub>(0001) surface[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60: 2855-2859.
- [3] PERKINS C L, SINGH R, TRENARY M, TANAKA T, PADERNO Y. Surface properties of Hafnium diboride (0001) as determined by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy[J]. *Surf Sci*, 2001, 470: 215-225.
- [4] AIZAWA T, SUEHARA S, HISHITA S, OTANI S. Surface core-level shift and electronic structure on transition-metal diboride (0001) surfaces[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 165405-165413.
- [5] KAWANOWA H, GOTOH Y, OTANI S, YAMAMOTO K, SOUDA R. Formation of monolayer graphite at the WB<sub>2</sub>(0001) surface[J]. *Surf Sci*, 2000, 454/456: 49-54.
- [6] SANCHEZ J M, AZCONA I, CASTRO F, et al. Mechanical properties of titanium diboride based cermets[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 9-14.
- [7] 纪嘉明, 周飞, 李忠华, 李志章. TiB<sub>2</sub>和ZrB<sub>2</sub>晶体结构与性能的电子理论研究[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(3): 358-360.  
JI Jia-ming, ZHOU Fei, LI Zhong-hua, LI Zhi-zhang. Electron theory studies on structure and properties for TiB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> phases[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(3): 358-360.
- [8] 王皓, 闵新民, 王为民, 傅正义, 袁润章. 二硼化钛电子结构的量子化学计算[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1229-1233.  
WANG Hao, MIN Xin-min, WANG Wei-min, FU Zheng-yi, YUAN Run-zhang. Quantum chemistry calculation on titanium diborides crystal[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1229-1233.
- [9] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminum[J]. *Acta Metall*, 1995, 43: 2003-2012.
- [10] WANG Chun-lei, WANG Ming-xiang, YU Ben-hai, CHEN Dong, QIN Ping, FENG Ming-hai, DAI Qi-run. The grain refinement behavior of TiB<sub>2</sub> particles prepared with in situ technology[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 459: 238-243.
- [11] WANG Ming-xing, WANG San-jun, LIU Zhi-yong, et al. Effect of B/Ti mass ratio on grain refining of low-titanium aluminum produced by electrolysis[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, A416: 312-316.
- [12] TAKANO Y, OGURO N, KAIEDA Y, TOGANO K. Superconducting properties of combustion synthesized MgB<sub>2</sub>[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2004, 412/414: 125-129.
- [13] FERRANDO V, MARRÉ D, MANFRINETTI P, PALLECCHI I, TARANTINI C, FERDEGHINI C. Pulsed laser deposition of epitaxial titanium diboride thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 444: 91-94.
- [14] FERRANDO V, TARANTINI C, BELLINGERI E, MANFRINETTI P, PALLECCHI I, MARRE D, PLANTEVIN O, PUTTI M, FELICI R, FERDEGHINI C. Epitaxial MgB<sub>2</sub> thin films on ZrB<sub>2</sub> buffer layers: Structural characterization by synchrotron radiation[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2004, 17: 1434-1439.
- [15] IMAI Y, MUKAIDA M, TSUNODO T. Calculation of electronic energy and density of state of iron-disilicides using a total-energy pseudopotential method, CASTEP[J]. *Thin Solid Film*, 2001, 381: 176-182.
- [16] YAMAMOTO K, KOBAYASHI K, KAWANOWA H, SOUDA R. Difference in the outermost layer between TaB<sub>2</sub>(0001) and HfB<sub>2</sub>(0001)[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60: 15617-15620.
- [17] HAYAMI W, AIZAWA T, TANAKA T, OTANI S. Theoretical study of the electronic structure of HfB<sub>2</sub>(0001)-X (X=Li-Ne) surface[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15233-15237.
- [18] LOZOVOI A Y, ALAVI A, FINNIS M W. Surface energy and the early stages of oxidation of NiAl(110)[J]. *Comput Phys Commun*, 2001, 137: 174-194.
- [19] LIU L M, WANG S Q, YE H Q. First-principles study of polar Al/TiN(111) interfaces[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 3681-3688.
- [20] 范广新, 王明星, 刘志勇, 刘忠峡, 宋天福, 翁永刚, 左秀荣, 谢敬佩. 加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其衰退行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9): 1557-1563.  
FAN Guang-xin, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu, WENG Yong-gang, ZUO Xiu-rong, XIE Jing-pei. Effects of ways for adding titanium and boron on grain refinement of aluminum alloy and its fading behaviors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(9): 1557-1563.

(编辑 陈爱华)