

文章编号: 1000-7032(2013)06-0727-05

# TiN(001)表面上3N1Ti1Si岛构型及其演变的第一性原理研究

刘学杰\*, 吴 帅, 任 元

(内蒙古科技大学 机械工程学院, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 为了研究 Ti-Si-N 薄膜生长过程中界面的形成, 采用第一性原理计算了在 TiN(001) 表面上 3N1Ti1Si 岛的各构型的总能量和吸附能, 并计算了 Si-in-3N1Ti 构型转向 Ti-in-3N1Si 构型的两种演变方式所对应的激活能。计算结果表明: 在 3N1Ti1Si 的几种构型中, Ti-in-3N1Si 构型是最低能量的稳定结构, 这种构型是由 SiN 相从 TiN 相中分离出来而形成的; 两种演变方式中以 Si 粒子迁出 Ti 粒子迁入所需构型演变的激活能较小, 更容易实现构型演变; 与 2Ti2N1Si 构型演变相比, 3N1Ti-1Si 岛演变中 SiN 与 TiN 分离比较容易实现, 这意味着适当增加氮分量有利于 SiN 与 TiN 的分离。

**关键词:** 界面形成条件; 相分离; 构型演变; 激活能; 第一性原理

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133406.0727

## Configuration and Evolution of 3N1Ti1Si Island on TiN(001) Surface: Ab Initio Study

LIU Xue-jie\*, WU Shuai, REN Yuan

(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science &amp; Technology, Baotou 014010, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xuejieliu2000@yahoo.com

**Abstract:** In order to study the interface formation in the growth process of Ti-Si-N films, a series of calculations have been carried out with the first principle method to investigate the total energies and adsorption energies of some 3N1Ti1Si island configurations on the TiN (001) surface, and also the activation energies of two kinds of transformations from the Si-in-3N1Ti configuration to the Ti-in-3N1Si configuration. The calculations present some interesting results: (1) According to the energies of all 3N1Ti1Si configurations, the Ti-in-3N1Si configuration is a relative stable structure. It implies that silicon atom outside of TiN island could lead to the structure stable. (2) In the island evolution from the Si-in-3N1Ti configuration to the Ti-in-3N1Si configuration, the diffusion of silicon and titanium atoms need less activation energy than the diffusion of nitrogen atoms. (3) Compared with the evolution of 2Ti2N1Si island, the phase separation of SiN and TiN could be easily performed in the evolution of 3N1Ti-1Si island. This means that properly increasing the partial pressure of nitrogen in the deposition is beneficial to the interface formation in Ti-Si-N film growth process.

**Key words:** interface formation condition; phase separation; configuration evolution; diffusion energy; first-principles

收稿日期: 2013-02-25; 修订日期: 2013-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(50845065); 内蒙古自然科学基金(2010Zd21)资助项目

作者简介: 刘学杰(1956-), 男, 广东潮州人, 博士, 教授, 主要从事工艺过程仿真和第一性原理计算方面的研究。

E-mail: xuejieliu2000@yahoo.com

## 1 引 言

Ti-Si-N 薄膜的硬度、高温抗氧化性和稳定性远远优于 TiN 薄膜<sup>[1]</sup>,引起了研究者的极大关注。超硬 Ti-Si-N 表面的研究始于李世直研究组<sup>[2]</sup>,之后 Veprek 等<sup>[3-4]</sup>报道了 Ti-Si-N 表面具有 80 ~ 105 GPa 的超高硬度,并提出其结构形式为 nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,即非晶态 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶间相包裹 TiN 纳米晶粒相组成的复合结构。具有此类结构的 nc-W<sub>2</sub>N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[5]</sup>和 nc-VN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[6]</sup>也都表现出了良好的性能。因此,研究者认为 TiN 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 两相分离,且 SiN 形成界面包围 TiN 纳米晶粒是导致其超硬的主要原因<sup>[7-8]</sup>。为了解 Ti-Si-N 纳米复合薄膜的超硬机理,首先应该确定超硬 Ti-Si-N 复合表面的界面结构。而准确确定界面结构则有必要深入了解 TiN 与 SiN 两相分离的细节,并计算形成界面相所需要的激活能。要研究 Ti-Si-N 界面结构的形成条件应该考察界面相 Si 粒子与 TiN 晶粒分离的具体细节,即微观结构的构形演变及其构型演变所需要的能量。目前这方面的研究还很少。近年来,Zhang 与 Veprek 报道过关于 TiN 和 SiN 的相分离的研究<sup>[9-11]</sup>。他们利用热力学计算和第一性原理计算考察了 TiN 与 SiN 两相在相分离拐点处的能量振荡,分析了 TiN 与 SiN 的两相分离。对于具体结构构型演变的细节,2011 年本研究组报道了对 Si-2Ti-2N 岛在 TiN(001) 表面的各种构型的考察<sup>[12]</sup>。该研究结果显示,在 Ti-Si-N 表面生长时,SiN 相趋于与 TiN 相分离,但是分离的激活能高达 1.94 eV。

本文在 TiN(001) 表面上建立了另一种五粒子岛的模型 3N-1Ti-1Si,采用第一性原理计算方法进一步研究在 Ti-Si-N 表面形成过程中 SiN 相与 TiN 相分离的具体演变形式。在对 3N-1Ti-1Si 几种不同构型的吸附能计算后,推测了构型演变过程中的粒子迁移方式,并采用 NEB 方法计算了构型演变所需的激活能。结果表明,以较小的激活能量也可以造成 SiN 相与 TiN 相的分离。

## 2 计算模型和方法

本项研究中采用了基于密度泛函理论(Density functional theory)<sup>[13-14]</sup>的第一性原理计算软件包 VASP(Vienna ab-initio simulation package)<sup>[15-17]</sup>。在具体计算中使用平面波基函数和周

期性边界条件。采用非局域 Vanderbilt 型的超软赝势<sup>[18-19]</sup>描述电子与离子间的相互作用,并采用 Perdew 和 Wang 提出的广义梯度近似(GGA-PW91)<sup>[19]</sup>描述交换关联势。平面波截止能量  $E_{\text{cut}}$  设置为 400 eV。选取 Monkhorst-Pack 类型  $5 \times 5 \times 1$  均匀网格的  $k$  点进行布里渊区的积分<sup>[20]</sup>。为了得到高的计算精度和减少计算时间,把离子和电子终止迭代的标准分别设定为能量差小于  $10^{-3}$  eV 和  $10^{-4}$  eV。单原子能量计算和 TiN 晶格常数计算与文献[12]相同。

本研究中建立的是  $4 \times 4 \times (5 + 7)$  的 TiN(001) 表面模型,即模型中有 5 个原子层和 7 个真空层的 12 层结构。原子层均为 TiN(001) 结构,每层有 8 个 Ti 粒子和 8 个 N 粒子。7 个真空层的总高度约 1.5 nm,避免了周期性排列的干扰,达到了表面模型的计算要求。在模型  $4 \times 4 \times (5 + 7)$  的 TiN(001) 表面上放置 3N-1Ti-1Si,形成 5 个粒子的岛,该岛可以有如图 1 和图 2 所示的两种构型演变形式。图 1 是构型演变方式(I),在图 1(a)中,Si 粒子被 3N-1Ti 岛半包裹,记为 Si-in-3N1Ti。这个构型的岛中,Si 粒子与 3 个 N 粒子形成 3 个 Si-N 键,Ti 与两个 N 粒子形成 2 个 Ti-N 键。在图 1(b)中,Si 跳出 3N-1Ti 岛半包裹,记为 Si-by-3N1Ti。在图 1(c)中,Ti 粒子迁入岛,形成 Ti 被 3N1Si 岛半包裹的构型(记为 Ti-in-3N1Si)。这个构型的岛中,Si 粒子与 2 个 N 粒子形成 2 个 Si-N 键,Ti 与 3 个 N 粒子形成 3 个 Ti-N 键。通过考察图 1(a)构型与图 1(c)构型的总能量和吸附能差别,可以判断 Si 粒子是在 TiN 晶粒内还是在 TiN 晶粒外更稳定。

图 2 显示的是构型演变方式(II),在这个演变方式中是氮(N)粒子迁移,而不是硅(Si)和钛

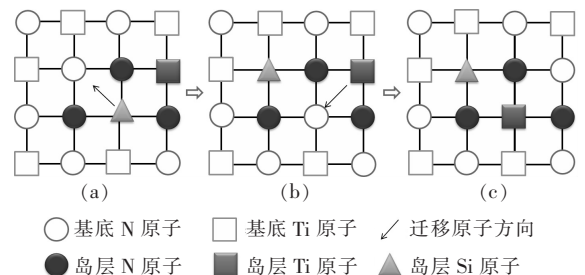


图 1 3N-1Ti-1Si 岛在 TiN(001) 表面上的构型及演变形式(I)

Fig. 1 The 3N-1Ti-1Si island configurations on the TiN(001) surface and their evolution manner (I)

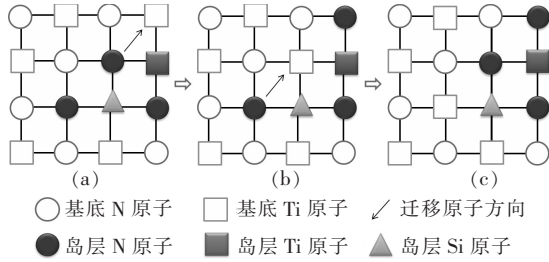


图 2 3N-1Ti-1Si 岛在 TiN(001) 表面上的构型及演变形式(II)

Fig. 2 The 3N-1Ti-1Si island configurations on the TiN(001) surface and their evolution manner (II)

(Ti) 粒子迁移。初始构型图 2(a) 与图 1(a) 相同, 其中 Si 粒子被 3N-1Ti 岛半包裹(记为 Si-in-3N1Ti)。图 2(b) 中是 N1 跃迁, 形成 90° 岛(记为 90°-3N1Ti1Si)。图 2(c) 中是 N2 跃迁, 从而形成与图 1(c) 相似的构型, Ti 被 3N1Si 岛半包裹(记为 Ti-in-3N1Si)。

采用 VASP 中的 NEB 方法计算了 TiN(001) 表面上 3N-1Ti-1Si 岛的各构型演变所需激活能的大小。通过比较两种不同演变方式的激活能, 可以判别哪种演变更容易发生。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 3N-1Ti-1Si 岛的几种构型

表 1 中列出了在 TiN(001) 表面上 3N-1Ti-1Si 岛两种演变方式中几种构型的第一性原理计算结果, 包括总能量和吸附能。表中岛的吸附能  $E_{ad}$  由式(1)计算得到:

$$E_{ad} = nE_N + mE_{Ti} + lE_{Si} + E_s - E_{con}, \quad (1)$$

其中  $E_{con}$  是构型的总能量,  $E_s = -774.818$  eV 是  $4 \times 4 \times (5 + 7)$  TiN(001) 表面模型的总能量,  $E_{Ti} = -2.501$  eV,  $E_{Si} = -0.770$  eV,  $E_N = -3.271$  eV 是 Ti、Si、N 的单原子能量<sup>[12]</sup>,  $n, m, l$  是岛构型中 N、Ti、Si 原子的个数。

在岛构型演变方式(I)中, 3 种构型相比较而言, 能量从低到高与吸附能从大到小的顺序是相同的, 依次为 Ti-in-3N1Si(c) 构型、Si-in-3N1Ti(a) 构型、Si-by-3N1Ti(b) 构型。构型 Si-in-3N1Ti(a) 岛层中有 3 个 Si—N 键和 2 个 Ti—N 键, 构型 Si-by-3N1Ti(b) 岛层中有 2 个 Si—N 键和 2 个 Ti—N 键, 而 Ti-in-3N1Si(c) 构型岛层则有 3 个 Ti—N 键和 2 个 Si—N 键。综合分析构型能量和

表 1 3N1Ti1Si 岛几种构型的总能量和岛的吸附能量  
Table 1 The total energies and absorption energies of the 3N1Ti1Si island configurations

岛构型演变方式	岛构型	$E_{con}/\text{eV}$	$E_{ad}/\text{eV}$
演变方式(I)	Si-in-3N1Ti(a)	-815.19	27.29
	Si-by-3N1Ti(b)	-814.19	26.29
	Ti-in-3N1Si(c)	-815.60	27.70
演变方式(II)	Si-in-3N1Ti(a)	-815.19	27.29
	90°-3N1Ti1Si(b)	-814.49	26.60
	Ti-in-3N1Si(c)	-815.60	27.70

岛构型中所包含的键接情况, 可以推断 Ti—N 的键能要大于 Si—N 的键能, 且成键数越多越稳定, 这与文献[12]提出的结论一致。从能量越低越稳定和吸附能越大越稳定的判据可知, Ti-in-3N1Si 构型是最稳定的构型。在 N、Ti、Si 3 种粒子同沉积情况下, 如果初始时形成了 Si-in-3N1Ti 构型, 也会倾向演变成更加稳定的 Ti-in-3N1Si 构型。

在岛构型演变方式(II)中, 初始和终止的构型与演变方式(I)完全一致, 但是其演变中粒子的迁移有所不同。分析总能量和吸附能, 3 种构型中最稳定的构型还是 Ti-in-3N1Si(c)。由 Si-in-3N1Ti 构型, 经过两次氮(N)粒子的迁移, 也可以演变成更加稳定的 Ti-in-3N1Si 构型, 形成晶界 SiN 相包裹 TiN 相的结构。

从上述两种演变形式的几种构型分析可知: Ti-in-3N1Si 构型是 3N-1Ti-1Si 五粒子岛的各种构型中最为稳定的。这表明, 在表面生长过程中, 即使初始形成了 Si-in-3N1Ti 构型, 岛内的 Si 粒子也可能被岛边的 Ti 粒子替代占位, 或者通过 N 粒子的迁移, 最终形成 Ti-in-3N1Si 构型。也就是说, 在沉积过程中, Si 粒子都会以 SiN 的形式存在于 TiN 晶粒边界。这与我们报道的 2N2Ti1Si 岛在 TiN(001) 上的几种构型的能量分析结果是一致的<sup>[12]</sup>。

#### 3.2 构型演变的激活能

上述分析表明, 有两种演变方式可以形成 Ti-in-3N1Si 构型。在沉积过程中到底以哪一种方式进行演变, 取决于岛构型演变所需的激活能大小。

图 3(a) 所示的是构型 Si-in-3N1Ti 转为构型 Ti-in-3N1Si 的演变方式(I)的过程和迁移能量的

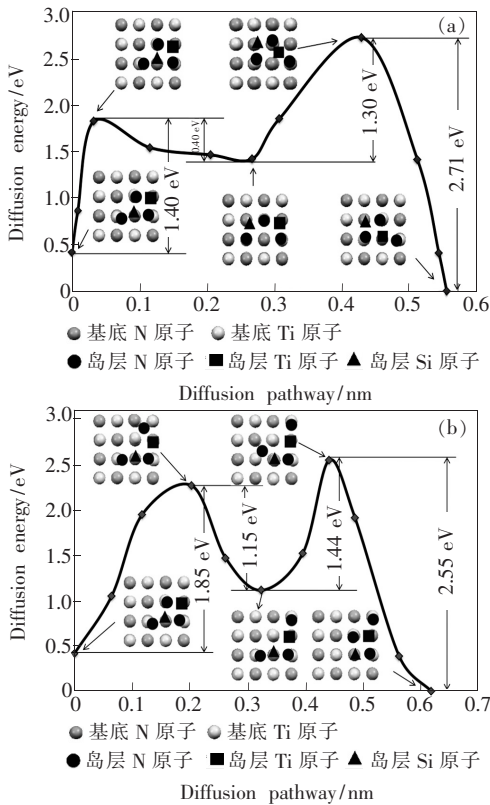


图3 (a) 3N-1Ti-1Si 构型演变形式( I )的激活能曲线;  
(b) 3N-1Ti-1Si 构型演变形式( II )的激活能曲线。  
Fig.3 (a) The diffusion energy of the evolution manner  
( I ) of 3N-1Ti-1Si. (b) The diffusion energy of the  
evolution manner( II ) of 3N-1Ti-1Si.

曲线。演变的第一步是 Si 粒子从岛 3N1Ti 中跃迁出来,所需的迁移激活能为 1.40 eV,形成 Si-by-3N1Ti 构型后,构型总能量升高 1.00 eV。如果反向迁移,所需的激活能只有 0.4 eV。显然, Si 粒子不易迁出 3N1Ti 岛形成 Si-by-3N1Ti 构型。演变的第二步是 Ti 粒子迁入到构型 3N1Si 内,迁移激活能为 1.30 eV。形成 Ti-in-3N1Si 构型后,构型总能量降低了 1.41 eV。反向迁移,即 Ti 粒子迁出 3N1Si 岛,所需迁移激活能却有 2.71 eV。所以, Ti 粒子趋向迁入 3N1Si 内形成稳定的 Ti-in-3N1Si 结构。

图 3(b) 所示的是构型 Si-in-3N1Ti 转为构型 Ti-in-3N1Si 的演变方式( II )的过程和迁移能量曲线。演变的第一步是 N 粒子跃迁,所需的迁移激活能为 1.85 eV。形成 90°-3N1Ti1Si(b) 构型后,构型总能量升高 0.7 eV。如果反向迁移,激活能为 1.15 eV。显然, N 粒子不易迁移形成 90°-3N1Ti1Si(b) 构型。演变的第二步同样是 N 粒子

跃迁,迁移激活能为 1.44 eV。完全形成 Ti-in-3N1Si 构型时,构型总能量降低了 1.11 eV。而反向迁移,所需迁移激活能却要达到 2.55 eV。通过 N 粒子迁移形成的 Ti-in-3N1Si 构型是比较稳定的。

在这两种演变方式中,构型演变方式( I )是通过 Si 粒子的迁出和 Ti 粒子的迁入完成的,所需的激活能分别为 1.40 eV 和 1.30 eV。构型演变方式( II )是通过 2 个 N 粒子的迁移完成的,所需的激活能分别为 1.85 eV 和 1.44 eV。从所需迁移激活能的大小看,演变方式( I )所需激活能比演变方式( II )低很多,更容易发生。

文献[13]中 2Ti2N-1Si 岛构型的演变中, Si 粒子迁出及 Ti 粒子迁入所需的激活能达到 1.94 eV。而本文研究的 3N1Ti-1Si 岛构型演变中, Si 粒子迁出, Ti 粒子迁入所需要的激活能为 1.40 eV。这说明,在 Ti-Si-N 沉积中,适当增加氮粒子的比例有利于 Si 粒子迁移到 TiN 岛外,形成能量较低的构型。这正对应了实验中适当增加氮分量增加有利于生成超硬表面<sup>[21]</sup>。

## 4 结 论

采用第一性原理方法计算了在 TiN(001) 表面上 3N1Ti1Si 岛的各构型的总能量和吸附能,并计算了构型 Si-in-3N1Ti 转向构型 Ti-in-3N1Si 的两种演变方式所对应的激活能。由计算结果可以归纳出以下结论:

(1) 在 TiN(001) 表面上 3N1Ti1Si 岛的各构型中 Ti-in-3N1Si 构型能量最低,是稳定的低能量结构。Ti-in-3N1Si 构型比 Si-in-3N1Ti 构型更为稳定的根本原因是 Ti—N 键比 Si—N 键的结合强度大。因此,在 Ti-Si-N 表面生长过程中, SiN 相趋于与 TiN 相分离,这与文献[12]中得到的结论一致。

(2) Si-in-3N1Ti 构型向 Ti-in-3N1Si 构型有两种演变方式,演变方式( I )是 Si 粒子迁出和 Ti 粒子迁入,演变方式( II )是两个 N 粒子的迁移。相比较而言,演变方式( I )所需的激活能相对较小,是更容易实现的构型演变。

(3) 我们以前报道的 2N2Ti-1Si 岛构型演变方式中, Si 的迁出和 Ti 的迁入所需的激活能大小分别为 1.94 eV 和 0.708 eV<sup>[12]</sup>。而本研究的 3N1Ti-1Si 岛构型演变方式( I )中, Si 的迁出和

Ti的迁入分别需要1.40 eV和1.30 eV。相比较可知,在Ti-Si-N沉积中,适当增加氮粒子的比例有利于Si粒子迁移到TiN岛外,形成能量较低的构型。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Zhao H Y, Fan Q L, Song L T, *et al.* Research status and development of superhard nanocomposite films [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2004, 19(1):9-16 (in Chinese).
- [ 2 ] Li S Z, Shi Y L, Peng H R. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1992, 12(3):287-297.
- [ 3 ] Veprek S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 268(1):64-71.
- [ 4 ] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, *et al.* Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with  $H_v = 80$  to  $\geq 105$  GPa [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 2000, 133/134:152-159.
- [ 5 ] Veprek S, Haussmann M, Reiprich S. Superhard nanocrystalline W<sub>2</sub>N/amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A; Surf. Films*, 1996, 14(1):46-51.
- [ 6 ] Veprek S, Haussmann M, Reiprich S, *et al.* Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials [J]. *Surf. Coatings Technol.*, 1996, 86/87(1):394-401.
- [ 7 ] Marten T, Isaev E, Alling B, *et al.* Single-monolayer SiNx embedded in TiN: A first-principles study [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(21):212102-1-4.
- [ 8 ] Marten T, Isaev E, Alling B, *et al.* First-principles study of the SiN<sub>x</sub>/TiN(001) interface [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(10):104106-1-7.
- [ 9 ] Zhang R F, Veprek S. On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti-Si-N system [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 424(1/2):128-137.
- [ 10 ] Zhang R F, Veprek S. Crystalline-to-amorphous transition in Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N solid solution and the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(17):4105-4110.
- [ 11 ] Zhang R F, Veprek S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(8):2264-2275.
- [ 12 ] Liu X J, Zhao L L, Yuan R, *et al.* The configuration and evolution of Ti-Si-N island on TiN(001) surface: Ab initio study [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2011, 295/297:301-306.
- [ 13 ] Levy M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v*-representability problem [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1979, 76(12):6062-6065.
- [ 14 ] Khon W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, 140(4A):A1133-A1138.
- [ 15 ] Roberston J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, 18(3):1785-1791.
- [ 16 ] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 6(1):15-50.
- [ 17 ] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(3):1758-1775.
- [ 18 ] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(11):7892-7895.
- [ 19 ] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(23):13244-13249.
- [ 20 ] Hendrik J, Monkhorst, James D P. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12):5188-5192.
- [ 21 ] Ma D Y, Wang X, Ma S L, *et al.* Nanocomposite Ti-Si-N films and effect of Si contents on pulsed DC PCVD coatings quality [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2003, 39(10):1047-1050 (in Chinese).