复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第5期 10月 2014年
Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1364-05

氮粒子对 Ti-Si-N 岛构型演变影响的第一性原理计算

刘学杰*，魏 怀，陆 峰，吴 帅，任 元，银永杰，张素慧
（内蒙古科技大学 机械工程学院，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 3N-2Ti-1Si、4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 岛的各构型的总能量和吸附能，并且利用推移弹性带(NEB)的方法计算了各岛构型演变过程中所需的迁移激活能。计算结果表明：Ti 粒子在岛内的构型是低能量的稳定结构，这种构型是由 SiN 相从 TiN 相中分离出来而形成的；在 3N-2Ti-1Si、4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 3 种构型的演变方式中，3N-2Ti-1Si 构型演变所需的激活能较小，更容易实现构型演变；适量地增加 N 粒子的沉积比例，可以使岛构型演变所需的激活能减小，促进 SiN 相与 TiN 相的分离；当 N 与 Ti 的粒子数比例达到 3∶2 时，界面最容易形成。

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： TB330.1 **文献标志码：** A

First principle calculation of configuration evolution of Ti-Si-N islands affected by nitrogen particles

LIU Xuejie*, WEI Huai, LU Feng, WU Shuai, REN Yuan, YIN Yongjie, ZHANG Suhui
(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In order to study the interface formation in the growth process of Ti-Si-N films, the first principle calculations were used to investigate the total energies and adsorption energies of 3N-2Ti-1Si, 4N-1Ti-1Si and 4N-2Ti-1Si island configurations on the TiN (001) surface. And the migration activation energies of these islands' configuration evolutions were investigated by nudged elastic band (NEB) method. The calculations results show that the configurations of Ti particle inside the islands are generally stable structures with low energy, which are formed by the separation of SiN phase from TiN phase. Among the configuration evolutions of 3N-2Ti-1Si, 4N-1Ti-1Si and 4N-2Ti-1Si islands, activation energy of 3N-2Ti-1Si island evolution is relative low, and it is easier to realize configuration evolution. With the increasing of the deposition ratio of N particles moderately, the activation energies of configuration evolutions decrease, which promotes the separation of SiN and TiN phase. When the proportion of N and Ti is 3∶2, the interface is most likely to form.

Keywords: interface formation condition; phase separation; configuration evolution; activation energy; first principle

超硬材料因其具有类似金刚石的超硬性而备受科学家关注，对超硬材料的研究和设计也成为现代材料研究的热点之一。近些年来，随着对超硬材料研究的不断深入，人们逐渐发现了一些具有超硬性的纳米复合薄膜，例如 nc-TiN/a-Si_3N_4、nc-W_2N/a-Si_3N_4 和 nc-TiN/a-TiB_2 等[1-3]。在这些超硬复

收稿日期： 2013-09-18；**录用日期：** 2013-12-07；**网络出版时间：** 2013-12-20 09:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131220.0959.008.html
基金项目： 国家自然科学基金(50845065)；内蒙古自然科学基金(2010Zd21)；包头市科技计划项目(2013J2001－1)
通讯作者： 刘学杰，教授，硕士生导师，研究方向为数字化制造过程及仿真。 E-mail：xuejieliu2000@yahoo.com

引用格式：刘学杰，魏 怀，陆 峰，等. 氮粒子对 Ti-Si-N 岛构型演变影响的第一性原理计算 [J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1364-1368.
Liu Xuejie, Wei Huai, Lu Feng, et al. First principle calculation of configuration evolution of Ti-Si-N islands affected by nitrogen particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1364-1368.

合材料中，Ti-Si-N 纳米复合薄膜的硬度达到了 100 GPa，这个硬度值达到甚至超过了金刚石的硬度[4]。另外，它的高温抗氧化性和稳定性远远优于 TiN 薄膜[5]。为了进一步地认识 Ti-Si-N 纳米复合薄膜，越来越多的研究者对 Ti-Si-N 纳米复合薄膜的微观结构进行了研究[6-10]。但是，通过对已制备的 Ti-Si-N 纳米复合薄膜进行硬度测试，发现其硬度值差别很大。这一点说明薄膜的微观结构以及成型过程中的参数，如温度、压强和反应物原子比例等，对薄膜的性能有很大影响。为了弄清 Ti-Si-N 界面结构的形成条件和粒子在构型演变中的作用，需要对微观结构的构型演变及构型演变所需要的能量进行研究。

然而，目前这方面的研究还很少。近年来，Zhang 与 Veprek[11-13]报道了关于 TiN 和 SiN 相分离的研究，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震荡，分析了 TiN 与 SiN 的两相分离。对于具体结构构型演变的细节，笔者报道了对 2N-2Ti-1Si 岛[14]、3N-1Ti-1Si 岛[15]和 4N-nTi-1Si 岛[16]在 TiN(001)表面上的各种构型演变的研究，这些研究结果显示，在 Ti-Si-N 薄膜生长时，SiN 相趋于与 TiN 相发生分离。

本文采用第一性原理计算方法进一步研究在 Ti-Si-N 薄膜表面形成过程中 SiN 相与 TiN 相分离的具体演变形式，考察增加 N 粒子在岛构型演变中的作用。计算了不同构型的吸附能之后，推测了构型演变过程中的粒子迁移方式，采用推移弹性带(NEB)方法计算了构型演变所需的激活能。

1 计算模型和方法

采用了基于密度泛函理论(Density Functional Theory)[17-18]的第一性原理计算软件包 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[19-21]。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[22]描述电子与离子间的相互作用，并采用 Perdew 和 Wang[23]提出的广义梯度近似(GGA-PW91)描述交换关联势。平面波截止能设置为 400 eV。选取 Monkhorst-Pack 类型 5×5×1 均匀网格的 k 点进行布里渊区积分[24]。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[15]中相同。

建立 4×4×(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为 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 4×4×(5+7)的 TiN(001)表面上分别放置 3N-2Ti-1Si 六粒子岛、4N-1Ti-1Si 六粒子岛和 4N-2Ti-1Si 七粒子岛，建立如图 1 所示的 3 种构型演变形式。在图 1(a)3N-2Ti-1Si 岛的构型演变方式中，第 1 种岛构型的 Si 粒子被 3N-2Ti 岛包裹，记为 Si-in-3N2Ti；第 2 种构型的 Si 粒子跳出 3N-2Ti 岛，记为 Si-out-3N2Ti；第 3 种构型的 Ti 粒子迁入 3N-1Ti-1Si 岛内，记为 Ti-in-3N1Ti1Si；第 4 种构型的 N 粒子迁到 2N-2Ti-1Si 岛边，形成了 Si 粒子在岛边界上的构型，记为 Si-by-3N2Ti。图 1(b)和图 1(c)具有类似的演变方式。通过考察 3 种演变方式中各岛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。

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

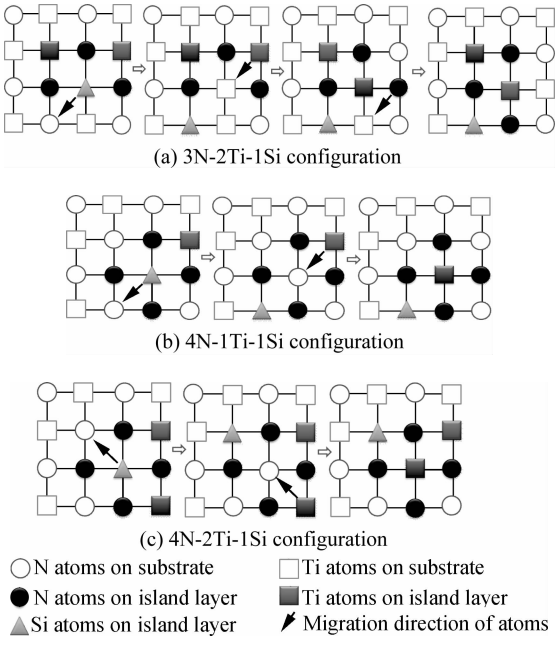

图 1 3N-2Ti-1Si、4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 岛在 TiN(001)表面上的构型及演变形式

Fig. 1 Configurations and evolution forms of 3N-2Ti-1Si, 4N-1Ti-1Si and 4N-2Ti-1Si islands on TiN (001) surface

2　计算结果与讨论

2.1　各演变方式中的几种构型

表 1 为 TiN(001)表面上 3N-2Ti-1Si、4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 岛构型演变方式中几种构型的第一性原理计算结果，包括总能量(E_{config})和吸附能(E_{ad})。岛的吸附能计算公式为

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

式中：$E_s = -774.818$ eV，为 4×4×(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，分别为 Ti、Si 和 N 的单原子能量[14]；n、m 和 l 为岛构型中 N、Ti 和 Si 原子的个数。

表 1　TiN(001)表面上 3N-2Ti-1Si、4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 岛构型演变方式中几种构型的总能量和吸附能

Table 1　Total energies and adsorption energies of several configurations of 3N-2Ti-1Si, 4N-1Ti-1Si and 4N-2Ti-1Si island configuration evolution forms on TiN (001) surface

Island	Configuration	E_{config}/eV	E_{ad}/eV
3N-2Ti-1Si	Si-in-3N2Ti	−824.10	33.70
	Si-out-3N2Ti	−822.99	32.58
	Ti-in-3N1Si1Ti	−824.28	33.88
	Si-by-3N2Ti	−824.66	34.26
4N-1Ti-1Si	Si-in-4N1Ti	−822.20	31.03
	Si-out-4N1Ti	−820.74	29.56
	Ti-in-4N1Si	−823.20	32.03
4N-2Ti-1Si	Si-in-4N2Ti	−832.98	39.31
	Si-out-4N2Ti	−831.53	37.85
	Ti-in-4N1Ti1Si	−833.78	40.11

晶体结构的稳定性与结合能有关，结合能通常是指晶体分解成单元时所需要的能量值，结合能越大，晶体结构越稳定。在 3N-2Ti-1Si 岛构型的演变过程中，4 种构型能量从低到高与吸附能从大到小的顺序依次为 Si-by-3N2Ti 构型、Ti-in-3N1Si1Ti 构型、Si-in-3N2Ti 构型和 Si-out-3N2Ti 构型。由能量越低越稳定和吸附能越大越稳定的判据可知，Si-by-3N2Ti 构型是最稳定的构型。这表明，在表面生长过程中，即使初始形成了 Si-in-3N2Ti 构型，岛内的 Si 粒子也可能被岛边的 Ti 粒子替代。也就是说，Si 粒子都会以 SiN 的形式存在于 TiN 晶粒边界。从表 1 中可以看出，4N-1Ti-1Si 岛与 4N-2Ti-1Si 岛的总能量和吸附能的变化规律和 3N-2Ti-1Si 岛的能量变化顺序一致，最稳定的岛构型分别是 Ti-in-4N1Ti1Si 岛和 Ti-in-4N2Ti1Si 岛。在 N、Ti 和 Si 3 种粒子共沉积的情况下，如果初始时形成了 Si-in-4N1Ti 和 Si-in-4N2Ti 构型，两者也会逐渐地趋于演变成更加稳定的 Ti-in-4N1Si 和 Ti-in-4N1Ti1Si，形成晶界 SiN 相包裹 TiN 相的结构。另外，从键的数量上来看，Si-in-3N2Ti 岛层中有 3 个 Si—N 键和 4 个 Ti—N 键。构型 Si-out-3N2Ti 岛层中由于 Si 粒子的迁出，岛层中只有 1 个 Si—N 键，4 个 Ti—N 键保持不变。Ti-in-3N1Si1Ti 构型有 5 个 Ti—N 键和 1 个 Si—N 键。构型 Si-by-3N2Ti 岛层中有 2 个 Si—N 键和 5 个 Ti—N 键。综合分析各构型能量和岛构型中所包含的键接情况，证明 Ti—N 的键能大于 Si—N 的键能，且键数越多越稳定。这与之前报道的 2N-2Ti-1Si 岛和 3N-1Ti-1Si 岛在 TiN(001)表面上的几种构型的能量分析结果是一致的[14-15]。

2.2　构型演变的激活能

2.1 节的分析表明，有 3 种演变方式可以形成晶界 SiN 相包裹晶粒 TiN 相的结构。在沉积过程中到底哪一种方式更容易进行演变，取决于岛构型演变所需的激活能大小。

图 2(a)为 3N-2Ti-1Si 岛构型演变过程中粒子迁移导致的系统能量变化。3N-2Ti-1Si 岛构型演变需要 3 大步完成，演变的第 1 步是 Si 粒子从岛 3N2Ti 中跃迁出来，所需迁移激活能为 1.31 eV，待形成 Si-out-3N2Ti 构型时，构型总能量升高 1.12 eV。如果反向迁移，所需的激活能只有 0.2 eV。显然 Si 粒子不易迁出 3N2Ti 岛而形成 Si-out-3N2Ti 构型。演变的第 2 步是 Ti 粒子迁入到 3N1Si1Ti 岛构型内，迁移激活能为 1.43 eV。形成 Ti-in-3N1Si1Ti 构型时，构型总能量降低了 1.30 eV。反向迁移，即 Ti 粒子迁出 3N1Si1Ti 岛，所需迁移激活能为 2.73 eV。所以，Ti 粒子趋向迁入 3N1Si1Ti 内形成稳定的 Ti-in-3N1Si1Ti 结构。演变的第 3 步是 N 粒子迁入到 2N2Ti1Si 岛构型内，形成了 Si—N 键，即 SiN 形式的晶界，迁移激活能为 1.12 eV。形成 Si-by-3N2Ti 构型时，构型总能量降低了 0.38 eV。反向迁移，即 N 粒子绕岛迁移，所需迁移激活能却有 1.49 eV。所以，N 粒子趋向迁入 2N2Ti1Si 岛的边界上，形成稳定的 Si-by-3N2Ti 结构，即形成稳定的 Si—N 键，存在于 TiN 晶粒结构边界上。

图 2(b)和图 2(c)为 4N-1Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 岛构型演变过程中粒子迁移导致的系统能量变化，

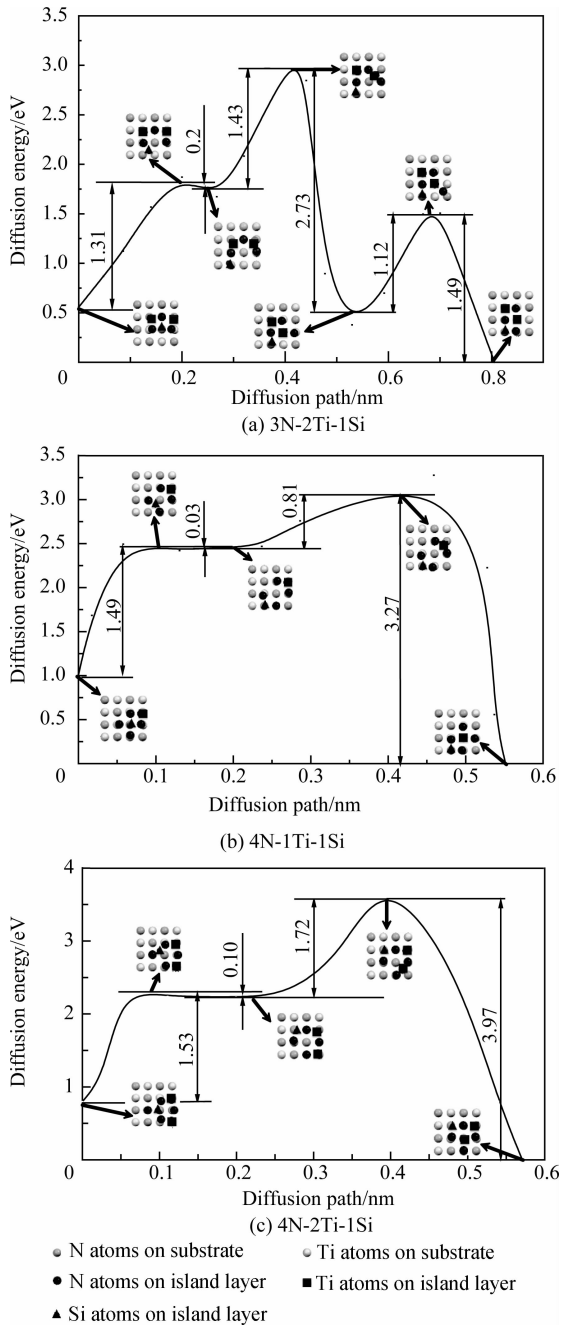

图 2　3N-2Ti-1Si、4N-1Si-1Ti 和 4N-2Si-1Ti 岛构型演变过程中粒子迁移导致的系统能量变化

Fig. 2　System energy change caused by particle migration in evolution process of 3N-2Ti-1Si, 4N-1Si-1Ti and 4N-2Si-1Ti island configurations

它们具有与 3N-2Ti-1Si 岛构型类似的演变过程。第 1 步都是 Si 粒子从中跃迁出来，然后是 Ti 粒子迁入到岛内，所需的迁移激活能如表 2 所示。

将文献报道过的 2N-2Ti-1Si[14] 和 3N-1Ti-1Si[15] 岛构型演变和本文中的岛构型演变所需迁移激活能绘制了如图 3 所示的趋势图，可以明显看出，4N-1Ti-1Si 岛构型演变与 3N-1Ti-1Si 岛构型演变相比（岛中的 Ti 和 Si 粒子数不变，只增加一个 N 粒子以此来考察增加的 N 粒子对构型演变的作用），所需的激活能减小了 0.04 eV，这说明 N 粒子沉积比例的增加，促进了 SiN 相与 TiN 相的分离。但是，促进作用不明显。在 2N-2Ti-1Si、3N-2Ti-1Si 和 4N-2Ti-1Si 的岛构型演变中，逐渐增加 N 粒子的沉积比例后，构型演变所需的激活能先减小后增大，构型 3N-2Ti-1Si 演变时所需的激活能最小，构型演变相对容易。在逐渐增加 N 粒子的沉积比例过程中，当 N 与 Ti 粒子沉积比达到 3∶2 时，SiN 相与 TiN 相分离所需激活能最小，构型演变较为容易，N 粒子对界面形成的促进作用最大。

表 2　Ti-Si-N 各种岛构型演变所需的迁移激活能

Table 2　Required migration activation energies of the evolution of various Ti-Si-N island configurations

Evolution configuration	Activation energy/eV		
	Si	Ti	N
2N-2Ti-1Si[14]	1.94	0.71	
3N-1Ti-1Si[15]	1.40	1.53	
4N-1Ti-1Si	1.49	0.81	
3N-2Ti-1Si	1.31	1.43	1.12
4N-2Ti-1Si	1.53	1.72	

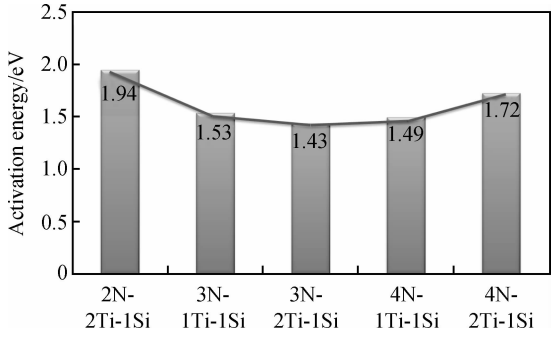

图 3　N 粒子增加后各岛构型演变所需迁移激活能的趋势图

Fig. 3　Tendency image of the required migration activation energies of the evolution of different island configurations with the increasing of N particles

3　结　论

（1）在 Ti-Si-N 纳米复合薄膜的界面形成过程中，低能量的稳定结构是 Ti 和 N 形成岛、Si 在 TiN 岛外边界上的结构，根本原因是 Ti—N 键比 Si—N 键的结合强度大，这与文献得到的结论一致。

（2）适量地增加 N 粒子的沉积比例，可以使岛构型演变所需的激活能减小，促进 SiN 相与 TiN 相的分离。特别是 N 与 Ti 粒子沉积比达到 3∶2 时，SiN 相与 TiN 相最容易分离。此时，N 粒子对

相分离起到的促进作用最大。

参考文献：

[1] Lu C, Mai Y, Yao G. Recent advances on understanding the origin of superhardness in nanocomposite coatings: A critical review [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(3): 937-950.

[2] Zhang S, Sun D, Fu Y, et al. Ni-toughened nc-TiN/a-SiN_x nanocomposite thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1530-1534.

[3] Veprek S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1999, 17(5): 2401-2420.

[4] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si_3N_4/a- and nc-$TiSi_2$ nanocomposites with $H_V = 80$ to $\geqslant$ 105 GPa [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 152-159.

[5] Veprek S. In handbook of ceramic hard materials [M]. Riedel: Wiley-VCH Weinheim, 2000: 104.

[6] Hao S, Delley B, Stampfl C. Structure and properties of TiN(111)/ Si_xN_y /TiN(111) interfaces in superhard nanocomposites: First-principles investigations [J]. Physical Review B, 2006, 74(3): 035402.

[7] Kong M, Zhao W J, Wei L, et al. Investigations on the microstructure and hardening mechanism of TiN/Si_3N_4 nanocomposite coatings [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(9): 2858-2863.

[8] Hultman L, Bareño J, Flink A, et al. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: Film growth experiments and ab initio calculations [J]. Physical Review B, 2007, 75(15): 155437.

[9] Zhang R F, Argon A S, Veprek S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures [J]. Physical Review B, 2009, 79(24): 245426.

[10] Chung C, Chang C, Chang S C, et al. Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti-Si-N thin films using magnetron reactive co-sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 537: 318-322.

[11] 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]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 424(1-2): 128-137.

[12] Zhang R F, Veprek S. Crystalline-to-amorphous transition in Ti1-xSixN solid solution and the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations [J]. Physical Review B, 2007, 76(17): 4105-4110.

[13] Zhang R F, Veprek S. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si_3N_4 nanocomposites and of Ti1-$x$$Si_xN$ solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 2264-2275.

[14] Liu X J, Zhao L L, Ren Y, et al. The configuration and evolution of Ti-Si-N islandon TiN(001) surface: Ab initio study [J]. Advanced Materials Research, 2011, 295-297: 301-306.

[15] 刘学杰，吴　帅，任　元. TiN(001)表面上3N1Ti1Si岛构型及其演变的第一性原理研究 [J]. 发光学报，2013，34(6)：723-727.
Liu Xuejie, Wu Shuai, Ren Yuan. Configuration and evolution of 3N1Ti1Si island on TiN(001) surface: Ab initio study [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(6): 723-727.

[16] Liu X J, Lu F, Wu S, et al. Effects of different nitrogen-to-titanium atomic ratios on the evolution of Ti-Si-N islands on TiN(001) surfaces: First-principle studies [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586: 431-435.

[17] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.

[18] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Physical Review B, 1994, 49(20): 14251-14269.

[19] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.

[20] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using aplane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.

[21] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.

[22] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892-7895.

[23] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244-13249.

[24] Hendrik J, Monkhorst and James D P. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.