Ti-Si-N 薄膜生长过程的计算机模拟

刘学杰[1]，洪超[1]，姜永军[1]，孙士阳[1,2]
（1. 内蒙古科技大学，包头 014010；2. 上海交通大学，上海 200240）

[摘 要] 首次应用修正嵌入原子法（MEAM）以及动力学蒙特卡洛方法（KMC）对 Ti-Si-N 薄膜的生长过程进行了计算机仿真模拟。在合理选择势函数及 MEAM 各项参数的基础上，利用编程软件仿真在不同基底温度下的薄膜生长过程。与采用传统简单的 Mouse 势进行模拟的结果相比，这种新方法的模拟结果更加准确，与实验结果更加吻合。仿真结果表明：基底温度对 Ti-Si-N 薄膜的形成过程有着直接的影响，当基底温度为 800 K 时，岛所形成的形貌最为理想，缺陷率最低。

[关键词] Ti-Si-N 薄膜；薄膜生长；计算机模拟；MEAM 势
[中图分类号] O484.1；TP391.9 [文献标识码] A [文章编号] 1001-3660(2013)03-0009-04

Computer Simulation of the Ti-Si-N Thin Film Growth

LIU Xue-jie[1], *HONG Chao*[1], *JIANG Yong-jun*[1], *SUN Shi-yang*[1,2]
(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;
2. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

[**Abstract**] The Modified Embedded Atom Method (MEAM) and Kinetic Monte Carlo (KMC) methods were first used to carriy out a computer simulation of the Ti-Si-N film growth process. Based on the reasonable selection of each parameter of MEAM potential function, the programming software was used to simulate the growth process of the film in different particle deposition conditions. The simulation results of this new approach and the potential of using the traditional simple Mouse compared to the simulation results more accurate, and more consistent with the experimental results. Simulation results show that the deposition temperature has a direct impact on the formation process of the Ti-Si-N films. When the deposition temperature is 800 K, the formation of the island is the most ideal, defect rate minimum.

[**Key words**] Ti-Si-N films; film growth; computer simulation; MEAM

Ti-Si-N 纳米复合薄膜具有硬度高、抗高温氧化性能好、热稳定性好等优良性能，已成为超硬材料领域里的研究热点。影响 Ti-Si-N 膜硬度的主要因素有基底温度、Si 含量等。欲获得不同硬度的 Ti-Si-N 纳米薄膜，需要能够精确控制晶粒尺寸，而晶粒尺寸的大小与工艺参数有关，采用不同的工艺条件，薄膜的性能差异很大。但是由于现有实验设备的局限性，无法观测出薄膜的沉积行为和跟踪薄膜形成过程中粒子间的相互作用，也不能分析工艺参数对薄膜生长过程的影响。

孙世阳[1]对 Ti-Si-N 纳米薄膜的初期生长过程进行了仿真，并利用 Morse 势计算了原子间的相互作用。但 Morse 势有许多不足之处，所以目前只局限于解决过渡金属中某些特定的问题。Young-Min Kim 等人[2]利用 MEAM 势（修正嵌入原子作用势）验证了 Ti 结构为密排六方体时最为稳定，并计算了 Ti 的平面缺陷（包括表面能）等相关属性，其计算结果与实验结果基本吻合。同时 Young-Min Kim 等人[3]还进一步计算了二元体系 Ti-N 的基本物理属性，其中包括结构（形成能、晶格常数等）和表面（表面能和驰豫能）等属性，其计算结果与实验值比较接近。

因此本文选择 KMC 方法，并且采用更加精确的 MEAM 势来进行计算机模拟。通过设置不同的基底温度，了解基底温度的变化对 Ti-Si-N 成膜质量及性能的影响。找到最佳的工艺参数，为制备 Ti-Si-N 薄膜选取工艺参数提供可靠的理论依据。

[收稿日期] 2013-01-11；[修回日期] 2013-02-18
[基金项目] 国家自然科学基金（50845065）；内蒙古自治区自然科学基金（2010zd21）
[作者简介] 刘学杰（1953—），男，内蒙古包头人，博士，教授，主要研究方向为数字化制造、纳米材料计算与仿真等。

1 计算原理及方法

本文在计算迁移激活能时,采用的是阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程进行表述:

$$p_i = v\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \tag{1}$$

式中:ΔE 为能量势垒;T 为热力学温度;k_B 为波尔兹曼常数($8.617\ 34\times10^{-5}$)。

MEAM 理论的基本思想是,将系统中的每一个原子都看作是嵌入由其它原子的电子组成的基体中的杂质,将多原子相互作用归结为嵌入能,最终系统的总能量等于嵌入能和相互作用势能之和。根据 MEAM 理论,一个原子系统的总能量[4]可由(2)式和(3)式确定:

$$E_i = F_i(\overline{\rho_i}) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{ij}(R_{ij}) \tag{2}$$

$$E_{\text{total}} = \sum_i E_i \tag{3}$$

式中:E_{total} 为系统的总能量;$\overline{\rho_i}$ 为位置 i 处的背景电子密度; E_i 为单个嵌入原子的能量,包含嵌入函数 $F_i(\overline{\rho_i})$ 和两原子之间的交互作用势 $\phi_{ij}(R_{ij})$ 两部分; $F_i(\overline{\rho_i})$ 表示一个新的原子嵌入到背景电子密度为$\overline{\rho_i}$ 的位置 i 所需要的能量; $\overline{\rho_i}$ 在 MEAM 中是一个与角度因子相关的函数,由球的非对称部分的电子密度 $\rho_i^{(0)}$ 和角度因子 $\rho_i^{(1)}$,$\rho_i^{(2)}$,$\rho_i^{(3)}$ 组成[5],电子密度和角度因子的表达式为:

$$(\rho_i^{(0)})^2 = \left[\sum_{j\neq i}\rho_j^{a(0)}(R_{ij})\right]^2 \tag{4}$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_\alpha\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^\alpha}{R_{ij}}\rho_j^{a(1)}(R_{ij})\right]^2 \tag{5}$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha,\beta}\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}^2}\rho_j^{a(2)}(R_{ij})\right]^2 - \frac{1}{3}\left[\sum_{j\neq i}\rho_j^{a(2)}(R_{ij})\right]^2 \tag{6}$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha,\beta,\gamma}\left[\sum_{j\neq i}\frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta R_{ij}^\gamma}{R_{ij}^3}\rho_j^{a(3)}(R_{ij})\right]^2 - \frac{3}{5}\sum_\alpha\left[\sum_{j\neq i}\left(\frac{R_{ij}^\alpha}{R_{ij}}\right)\rho_j^{a(3)}(R_{ij})\right]^2 \tag{7}$$

式中:$\rho_j^{\alpha(h)}$ 代表原子 j 与位置 i 相距为 R_{ij} 时的原子电子密度;R_{ij}^α 中的 α 为原子 j 和原子 i 的位移矢量。通过数学变换,得出交互作用势的表达式为:

$$\phi(R) = \left(\frac{2}{Z_1}\right)\left\{E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]\right\} \tag{8}$$

式中:Z_1 为该原子最近邻原子数 Z_i 重正电子密度。继而推导出单个原子嵌入的能量表达式为:

$$E_i = \frac{1}{Z_1}\sum_{j\neq i}E^u(R_{ij}) + \left[F(\overline{\rho_i}(R_{ij})) - \frac{1}{Z_1}\sum_{j\neq i}F(\bar{\rho}_i^0(R_{ij}))\right] \tag{9}$$

表 1 和表 2 列出了计算 Ti,Si 和 N 元素嵌入函数时所需要的相关参数[3,6—7]。

表 1 Ti,Si 和 N 的 MEAM 计算相关参数

Tab.1 The MEAM potential parameter for pure Ti, Si and N

元素	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	A
Ti	2.70	1.0	3.0	1.0	0.66
Si	4.40	5.5	5.5	5.5	1.00
N	2.75	4.0	4.0	4.0	1.80
元素	$t_i^{(1)}$	$t_i^{(2)}$	$t_i^{(3)}$	原子半径/nm	
Ti	6.80	−2.00	−12	0.200	
Si	3.13	4.47	−1.8	0.146	
N	0.05	1.00	0	0.075	

表 2 结合能 E_c

Tab.2 The cohesive energy E_c eV

元素	Ti	N	Si
Ti	4.870	3.135	3.970
N	3.135	4.880	6.125
Si	3.970	6.125	4.630

2 计算结果及分析

2.1 迁移激活能分析

为了确保 MEAM 计算激活能的正确性,把粒子迁移过程中几种特殊情况的激活能提取出来,并与第一性原理(VASP)的计算结果[8]进行了对比,见表 3。从最终结果可以发现,MEAM 计算的迁移激活能与第一性原理计算结果的误差最高仅在 8.426%。

2.2 模拟结果及讨论

本计算模型建立的是一个 48×48 粒子的三层基底,模拟计算的边界条件采用周期性边界条件,即在粒子的迁移过程中,若有粒子跑出模型,则必有同样的粒子从相反的界面回到模型中,从而保证该模拟系统的粒子数恒定。图 1 为沉积率为 0.8 ML/s,Si 含量为 8%(Si 粒子数占沉积粒子总数的百分比,后同),基底温度分别为 600,700,800,900,1000,1100 K 时岛的形貌,其中浅灰色是 Ti,深灰色为 N,黑色为 Si。

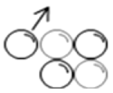
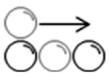
基底温度较低时,基本不形成岛(粒子随机散落在基底上)。当沉积率为 0.8 ML/s,Si 含量是 8%,温度为 400 K 时(见图 2),粒子基本不发生迁移(如果粒子要发生迁移,其迁移激活能必须 > 5 kJ/mol)。当温度

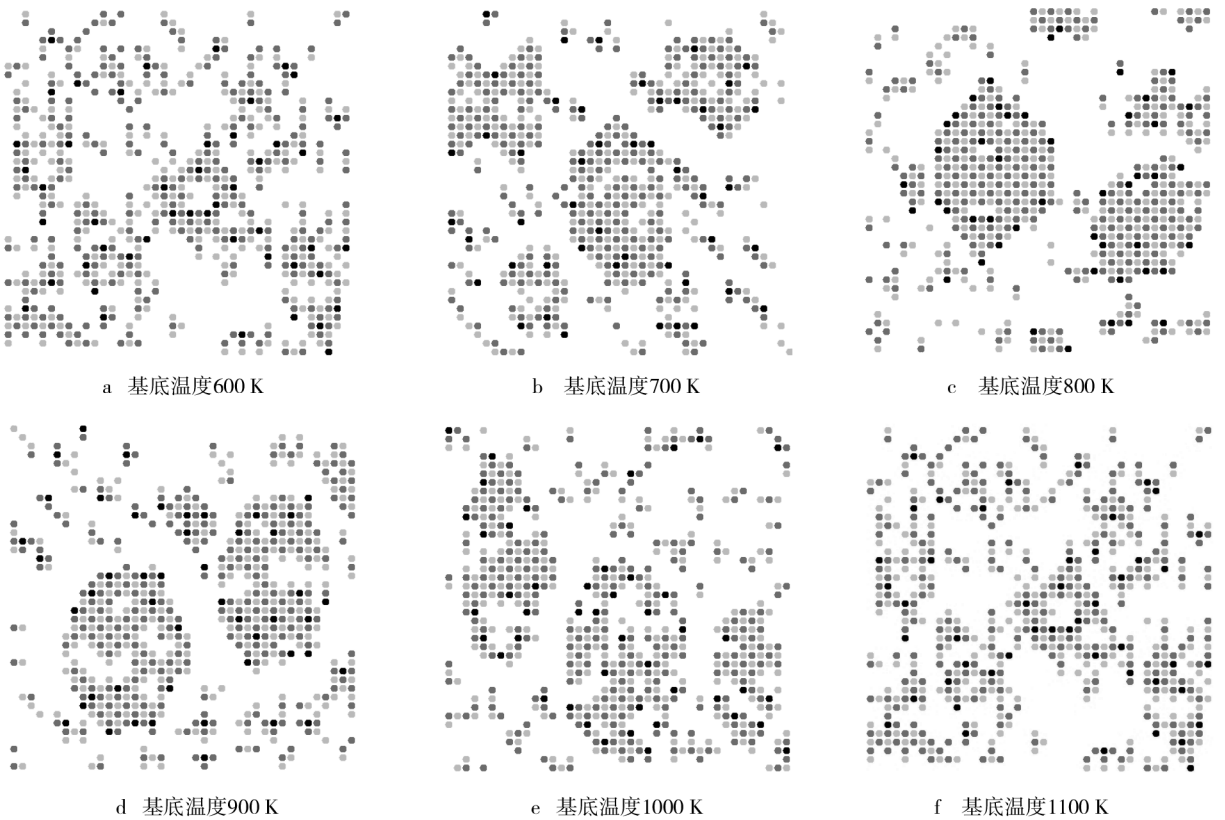
上升到 600 K 时,粒子开始慢慢聚集。该模拟结果与 S. Veprek[9] 得出的结论较为接近,随着温度上升到 800 K 时,粒子可以得到足够的迁移激活能。

如图 3 所示,温度从 600 K 上升至 800 K 时,岛的

表 3　第一性原理和 MEAM 计算的迁移激活能对比

Tab. 3 The comparision of migration activation energy beween first-principles calculation and MEAM´s resaluts

迁移类别	Ti 激活能/eV		Si 激活能/eV		N 激活能/eV	
	VASP	模拟值	VASP	模拟值	VASP	模拟值
	1.08	1.097	1.25	1.296	1.54	1.556
	1.14	1.093	0.97	0.954	1.29/0.71	1.31/0.76
	1.97	2.136	1.51	1.463	0.54	0.57
	2.71	2.731	1.67	1.742	2.04	2.009
	2.59	2.570	0.93	0.970	1.93/1.67	1.940/1.765
	1.22	1.180	1.25	1.301	1.06/1.60	1.003/1.572
	3.54	3.590	0.43	0.417	2.02	2.056



a　基底温度600 K　　b　基底温度700 K　　c　基底温度800 K

d　基底温度900 K　　e　基底温度1000 K　　f　基底温度1100 K

图 1　程序运行结果

Fig. 1 The results of program

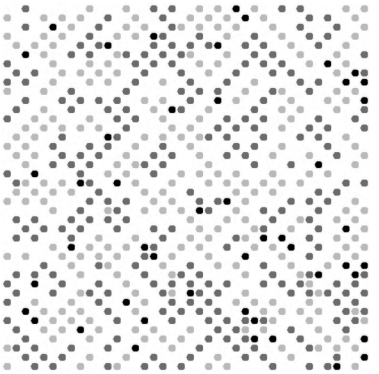


图 2 基底温度 400 K 的程序运行结果

Fig. 2 The results of program at 400 K

粒子数目逐渐增加;温度达到 900,1000 K 时,岛的粒子总数小于 800 K 时的岛粒子总数,主要原因在于迁移过程中的温度过高,导致了粒子的激活能过大,出现了蒸发现象;温度为 1100 K 时,岛的粒子总数大幅度增加,缺陷率明显增加。

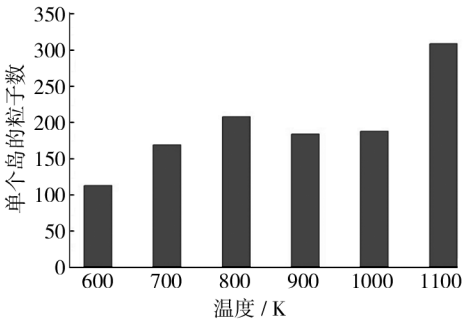


图 3 岛核尺寸与温度的关系

Fig. 3 The relationship between island nuclear size and temperature

基底温度为 600,800,1100 K 时,薄膜表面的形态完全不同。温度低于 600 K 时,岛基本没有形貌;温度为 800 K 时,岛呈类六边形,且缺陷率较低;温度为 1100 K 时,由于温度过高,导致岛逐渐散裂,且缺陷率增大,如图 4 所示。缺陷率的定义为:缺陷率 = 单个岛中的缺陷个数/单个岛的总粒子数。

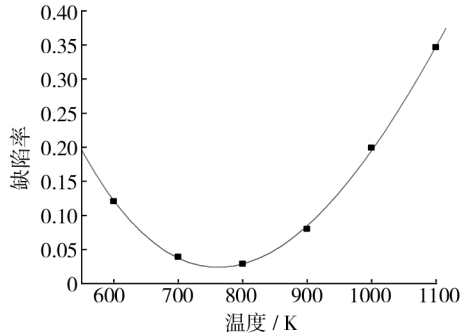


图 4 缺陷率与温度的关系

Fig. 4 The relationship between defect rate and temperature

3 结论

1) 基底温度为 400 K 时,粒子随机散落在基底上,无法形成岛。其主要原因是温度较低,粒子无法获得足够的迁移激活能,从而无法得到足够的弛豫。

2) 基底温度为 800 K 时,粒子所形成岛的形貌类似于六边形,且缺陷率较低。

3) 基底温度高于 800 K 时,由于温度过高,薄膜内部的缺陷逐渐增大,直到无法形成岛。当温度过高时,在迁移的过程中会发生粒子被蒸发的现象。

[参 考 文 献]

[1] 孙士阳. Ti-Si-N 表面生长过程的无格点 KMC 仿真及相应并行计算研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2008.

[2] KIM H K,LEE B J,BASKES M I. Modified Embedded-atom Method Interatomic Potentials for Ti and Zr[J]. Phys Rev B,2006,74:014101.

[3] KIM H K,JUNG W S,LEE B J. Modified Embedded-atom Method Interatomic Potentials for the Fe-Ti-C and Fe-Ti-N Ternary System[J]. Acta Mater,2009,57:3140.

[4] 戎咏华,赵恒北,郭正洪,等. Fe-Mn 二元系中相能量 MEAM 研究[J]. 上海交通大学学报,1998,32:76.

[5] BASKES M I. Determination of Modified Embedded Atom Method Parameters for Nickel[J]. Mater Chem Phys,1997,50:152.

[6] KIM Y M,LEE B J. Modified Embedded-atom Method Interatomic Potentials for the Ti-C and Ti-N Binary System[J]. Acta Mater,2008,56:3481.

[6] BASKES M I. Modified Embedded-atom Potentials for Cubic Materials and Impurities[J]. Phys Rev B,1991,46:2727.

[8] LIU Xue-jie. Basic Structure and Formation Mechanism of Ti-Si-N Superhard Nanocomposite Coatings [D]. Heimsheim: University Stuttgart,2009.

[9] VEPREK S,ZHANG R F,VEPREK-HEIJMAN M G J. Superhard Nanocomposites: Origin of Hardness Enhancement Properties and Applications[J]. Surf Coat Technol,2010,204:1898.