

研究与探索

Nb-Si-N 纳米复合薄膜中的界面力学性能研究

刘学杰, 张富城, 姜永军, 任元, 李智

(内蒙古科技大学 机械工程学院, 包头 014010)

[摘要] 基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了 Nb-Si-N 纳米复合薄膜间隙型界面结构和置换型界面结构的力学性能。采用第一性原理方法计算了不同应变下的系统能量,通过分析得到其力学常数。计算出间隙型界面和置换型界面结构的体积模量分别为 233.595 GPa 和 280.204 GPa,剪切模量分别为 70.716 GPa 和 125.677 GPa,杨氏模量分别为 192.702 GPa 和 327.994 GPa。这表明 Nb-Si-N 纳米复合薄膜置换型界面结构的抗剪切形变与抗压缩形变都优于间隙型界面结构。杨氏模量各向异性分析显示,两种界面结构各方向弹性较为一致,NbN 各方向弹性差别较大。

[关键词] 第一性原理; Nb-Si-N 纳米薄膜; 界面结构; 力学性能

[中图分类号] O484.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0001-04

Interface Elastic Property Study on the Nb-Si-N Nano-composite Film

LIU Xue-jie, ZHANG Fu-cheng, JIANG Yong-jun, REN Yuan, LI Zhi

(Mechanical Engineering School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

[Abstract] The elastic constants of the interface of Nb-Si-N nano-composite film have been calculated with first principle method based on density functional theory (DFT). Two kinds of interfaces, namely the interstitial interface and the substitution interface, were under our studies. The bulk modulus of the interstitial interface and the substitution interface structure is 233.595 GPa and 280.204 GPa, respectively. Their shear modulus is 70.716 GPa and 125.677 GPa, respectively. Their Young's modulus is 192.702 GPa and 327.994 GPa, respectively. Clearly, the shear resistant and the compress resistant of the substitution interface structure are relative better than those of the interstitial interface structure. Additionally, analyzing their Young's modulus in all direction shows that the two interface structure is isotropic and the NbN structure presents anisotropic.

[Key words] first-principle method; Nb-Si-N nano-film; interface structure; elastic property

NbN 具有较高的临界超导转变温度、较高的临界电流密度和良好的力学性能,掺杂 Si 形成的 Nb-Si-N 复合薄膜存在硬度高、抗氧化、耐腐蚀及膜基结合较好等优点,在生产实践中具有广泛的应用前景^[1]。德国学者 Veprek 等提出,在 TiN 薄膜中加入少量 Si 所形成的 Ti-Si-N 纳米晶复合膜可以获得高达 80 ~ 105 GPa 的硬度^[2-3]。虽然目前还无法稳定做出这样超高硬度的复合膜,但是研究结果表明,通过加入 Si 确实可以提高复合薄膜的硬度等力学性能。刘艳等通过反应磁控溅射方法制备了一系列不同 Si 含量的 Nb-Si-N 复合薄膜,通过实验证明少量 Si 的加入可使薄膜得到强

化,并且 Si 质量分数为 3.4% 时,薄膜的硬度和弹性模量达到最高值^[4]。但是,对于 Si 加入 NbN 后形成怎样的界面结构,以及界面结构的作用,至今却很少研究。文中对 Si 掺入 NbN 后的界面结构进行计算,并研究不同界面结构的力学性能。

1 计算模型与方法

计算均采用基于密度泛函理论的 VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) 程序软件包进行。在具体计算中,采用非局域 Vanderbilt 型的超软赝势^[5]描述

[收稿日期] 2013-02-26; **[修回日期]** 2013-03-10

[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);内蒙古自然科学基金项目(2011MS0804)

[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。

电子与离子间的相互作用,采用 Perdew 和 Wang 提出的广义梯度(GGA-PW91)^[6]近似描述交换关联势,基函数采用了平面波形式,平面波截止能量 E_{cut} 设置为 400 eV。选取 Monkhorst-Pack 类型均匀网格的 k 点进行布里渊区的积分。为了得到高的计算精度和缩短计算时间,把离子和电子终止迭代的标准定为能量差分别为 10^{-3} eV 及 10^{-4} eV。

Si 掺入 NbN 中形成的 Nb-Si-N 界面有多种结构形式,其中有两种结构形式的晶格与实验所得的晶格相接近,也就是 Nb-Si-N 界面可能存在的结构形式,分别是间隙型界面结构和置换型界面结构。间隙型界面结构是指在 NbN 之间加入适量的 Si 原子形成一层 Si,将两边 NbN 晶粒分隔开;置换型界面结构是 Si 原子代替 NbN 中某一层的 Nb 原子形成 SiN_x 层,将两边的 NbN 晶粒分隔开。采用第一原理计算两种界面结构的力学常数,需要建立 $4 \times 4 \times 8$ NbN 的超胞,每层共有 8 个 Nb 原子和 8 个 N 原子,超胞中共有 128 个原子,超胞大小约为 $0.85 \text{ nm} \times 0.85 \text{ nm} \times 1.7 \text{ nm}$,选取 $5 \times 5 \times 3$ 的 Monkhorst-park K 点对全布里渊区求和^[7],计算过程中,超胞中所有原子完全松弛。采用 VASP 模拟计算时,利用了 VASP 周期边界条件,也就是很多相同的超胞沿各个方向均匀生长,每个超胞均处于相同的条件,彼此不相互影响,确保了计算的准确性。置换型界面结构为 Si 原子替代 $4 \times 4 \times 8$ NbN 中一层 8 个 Nb 原子,间隙型界面结构为 3 个 Si 原子置于 $4 \times 4 \times 8$ NbN 中间夹层 HL 位,其两种结构形式和形成过程与 Ti-Si-N 的界面结构相似^[8]。根据这两种情况,建立了两种具有代表性的模型,如图 1 所示(深灰色小球代表 N 原子,浅灰色小球代表 Nb 原子,黑色小球代表 Si 原子)。

计算的力学性能包括力学常数和弹性常数。力学常数包括体模量 B 、剪切模量 G 和弹性模量 E ,弹性常数包括 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。对晶体施加四角切应变可以直接得到剪切模量 G ,对晶体施加平行切应变即可得到

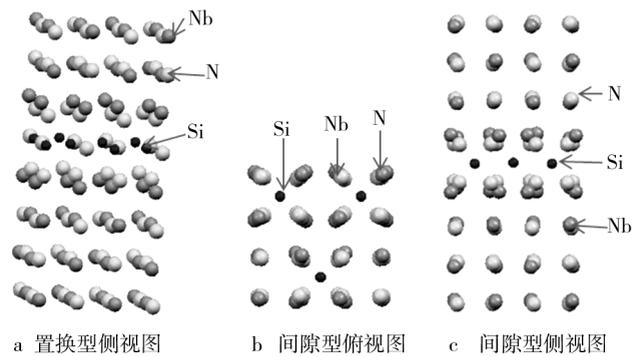


图 1 力学常数计算模型

Fig. 1 The model for calculating mechanical constants

弹性常数 C_{44} ,施加四角切应变和平行切应变时需保持体积不变。对晶体施加三向等轴拉伸应变可以得到体模量 B ,而 C_{11} 、 C_{22} 和弹性模量 E 可以由剪切模量 G 与体模量 B 的值计算导出。针对不同的应变 δ ,采用第一性原理方法计算出系统总能量 E 以及相应的能量差 ΔE 。根据应变 δ 与能量差 ΔE 的关系,拟合二次曲线,并取二次曲线的二次项系数,就能计算出力学常数和弹性常数。

2 结果与讨论

通过 VASP 软件对两种界面构型的 Nb-Si-N 进行应变模拟计算,求出不同应变下的相应能量 E ,再与没有发生应变时的初始能量相减,求出能量差 ΔE 。表 1 和表 2 列出了间隙型界面结构和置换型界面结构在不同应变下的系统能量 E 以及相应的能量差 ΔE 。

通过拟合应变能 δ 和能量差 ΔE 的二次曲线,求得间隙型界面和置换型界面两种结构的 Nb-Si-N 体积模量分别为 233.595,280.204 GPa,剪切模量分别为 70.716,125.677 GPa, C_{44} 分别为 76.347,87.736。采用公式(1)和(2),可以根据体积模量 B 和剪切模量 G 求出杨氏模量 E 和泊松比 μ ^[9],结果见表 3。

表 1 间隙型界面结构的形变与能量计算结果

Tab. 1 The calculating results of strains vs energies for the interstitial interface structures

δ	三向等轴拉压		四角切应变		平行切应变	
	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$	E/eV	$\Delta E/\text{eV}$
-0.04	-1295.45	21.03	-1311.93	4.55	-1315.96	0.52
-0.03	-1305.18	11.30	-1314.49	2.07	-1316.25	0.24
-0.02	-1311.74	4.74	-1315.58	0.90	-1316.45	0.04
-0.01	-1315.45	1.03	-1316.49	0.01	-1316.48	0.01
0	-1316.49	0	-1316.49	0	-1316.49	0
0.01	-1315.56	0.92	-1316.09	0.40	-1316.48	0.01
0.02	-1312.72	3.77	-1314.71	1.77	-1316.45	0.03
0.03	-1308.35	8.13	-1312.45	4.03	-1316.25	0.24
0.04	-1307.48	9.00	-1308.93	7.55	-1315.96	0.52

表 2 置换型界面结构的形变与能量计算结果

Tab. 2 The calculating results of strains vs energies for the substitution interface structures

δ	三向等轴拉压		四角切应变		平行切应变	
	E/eV	$\Delta E/eV$	E/eV	$\Delta E/eV$	E/eV	$\Delta E/eV$
-0.04	-1246.38	16.65	-1255.43	7.59	-1262.43	0.60
-0.03	-1254.66	8.37	-1258.28	4.75	-1262.70	0.33
-0.02	-1260.02	3.01	-1260.48	2.54	-1262.88	0.14
-0.01	-1262.74	0.28	-1261.98	1.04	-1263.02	0.03
0	-1263.03	0	-1263.03	0	-1263.03	0
0.01	-1261.22	1.80	-1262.74	0.28	-1263.01	0.03
0.02	-1257.43	5.59	-1259.74	3.28	-1262.89	0.14
0.03	-1251.90	11.13	-1255.74	7.28	-1262.70	0.33
0.04	-1244.86	18.16	-1249.65	13.38	-1262.43	0.60

表 3 不同界面 Nb-Si-N 复合结构的力学性能

Tab. 3 Elastic properties of Nb-Si-N composite structure with different interfaces

结构	B/GPa	G/GPa	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E/GPa	μ
Nb-Si-N 间隙型界面结构	233.595	70.716	327.883	186.451	76.347	192.702	0.36
Nb-Si-N 置换型界面结构	280.204	125.677	447.773	196.419	87.736	327.994	0.28
NbN 实验值 ^[10-11]	292	184	608	134	117	457	0.24

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (2)$$

表 3 中的力学常数反映出界面的力学性能。数据显示,置换型界面结构比间隙型界面结构具有更高的模量值,体模量比间隙型界面结构高 19.9%,表明置换型界面结构具有较好的抗压缩性。Nb-Si-N 两种界面结构的剪切模量都不高,但是置换型界面结构的剪切模量是间隙型界面结构的 1.77 倍,表明其抵抗切应变的性能相对较好。置换型界面结构的杨氏模量比间隙型界面结构高出 64.1%,表明其抗弹性变形性能更好。

泊松比可以用来衡量金属和金属化合物的脆性,延性材料的泊松比一般大于 1/3,而小于 1/3 的一般为脆性材料^[12]。置换型界面结构 Nb-Si-N 的泊松比为 0.28,表现为脆性材料;而间隙型界面结构 Nb-Si-N 的泊松比达到了 0.36,表现为延性材料。

两种界面 Nb-Si-N 复合结构的模量均小于 NbN 结构,表明在 Nb-Si-N 复合薄膜中,界面弱于晶粒。在实验研究中发现,Nb-Si-N 复合薄膜的硬度比 NbN 薄膜高^[4]。分析造成这种现象的原因时,不能够仅考虑界面结构,还需考虑其变形方式。

为了进一步了解上述两种结构的各向异性,笔者根据(3)式^[13]计算了各个方向的杨氏模量。式(3)中, l_1, l_2 和 l_3 分别表示在矢量与正交坐标轴之间夹角的余弦,在球坐标下, $l_1 = \sin \theta \cos \varphi, l_2 = \sin \theta \sin \varphi, l_3 = \cos \theta$ 。球坐标下简化后的立方晶系根据(4)式计算。

$$E^{-1} = l_1^4 S_{11} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + l_2^2 S_{22} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_3^2 S_{33} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \quad (3)$$

$$E^{-1} = S_{11} [\sin^4 \theta (\cos^4 \varphi + \sin^4 \varphi) + \cos^4 \theta] + (2S_{12} + S_{44}) (\sin^4 \theta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \sin^2 \theta \cos^2 \theta) \quad (4)$$

采用 Mathematica 5.0 软件绘制了杨氏模量的三维空间各向异性图,如图 2 所示。从图中可以看出,间

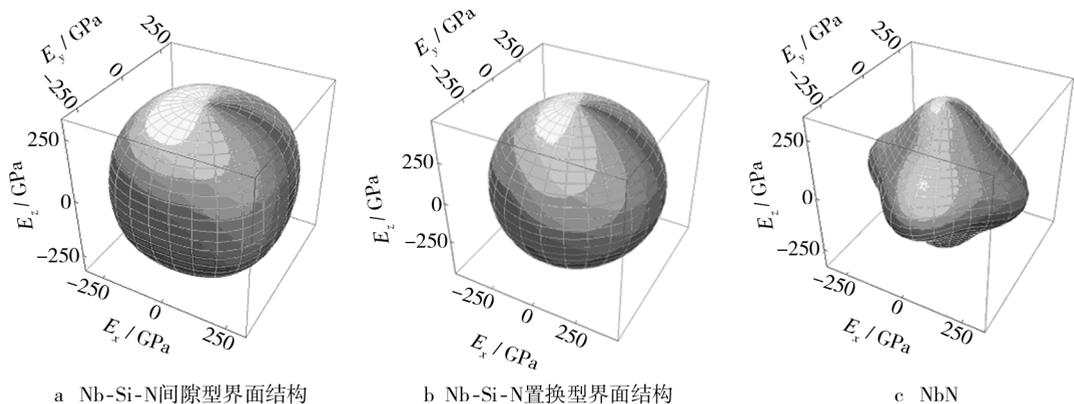


图 2 杨氏模量三维各向异性曲面图

Fig. 2 The Young's modulus of three-dimensional anisotropic surface chart

隙型界面结构和置换型界面结构的杨氏模量三维曲面均为球形,各个方向都很均匀,表明它们呈现出比较好的各向同性。而 NbN 复合结构的杨氏模量三维曲面与球面的偏离较大,偏离程度表征了弹性各向异性的程度,这表明 NbN 结构表现出较强的弹性各向异性。分析可知,Si 的加入改善了 NbN 的各向异性。

对于立方晶体,其劲度和顺度常量的关系由(5),(6),(7)式给出,可以由此求出 S_{11} , S_{12} 和 S_{44} ^[14]。

$$C_{44} = S_{44}^{-1} \quad (5)$$

$$C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1} \quad (6)$$

$$C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \quad (7)$$

3 结论

1) Nb-Si-N 间隙型界面结构和置换型界面结构的体模量分别为 233.595, 280.204 GPa。置换型界面结构的体模量比间隙型界面结构高出 19.9%, 具有更强的抗压缩性。

2) Nb-Si-N 间隙型界面结构和置换型界面结构的剪切模量分别为 70.716, 125.677 GPa。置换型界面结构的剪切模量是间隙型界面结构的 1.77 倍, 具有更好的抵抗切应变的能力, 也表示它的刚性更强。

3) Nb-Si-N 间隙型界面结构和置换型界面结构的泊松比分别为 0.36, 0.28。置换型界面结构 Nb-Si-N 呈现脆性, 而间隙型界面结构表现为延性。

4) Nb-Si-N 间隙型界面结构和置换型界面结构的杨氏模量分别为 192.702, 327.994 GPa。置换型界面结构的杨氏模量大大高于间隙型界面结构, 具有更好的抗弹性形变能力。间隙型界面结构和置换型界面结构具有比较好的各向同性, 而 NbN 则呈现出各向异性。

[参 考 文 献]

[1] WONG M S, SPROUL W D, CHU X, et al. Reactive Unbalanced Magnetron Sputter Deposition of Polycrystalline TiN/NbN Superlattice Coatings[J]. *Vac Sci Technol*, 1993, A11:

1528—1533.

- [2] VEPREK S, NIEDERHOFER U A, MOTO K. Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN a-Si₃N₄ a- and nc-TiSi₂ Nanocomposites with Hv = 80 to 105 GPa[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133/134: 152—159.
- [3] VEPREK S. Novel Thermodynamically Stable and Oxidation Resistant Superhard Coating Materials[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86/87: 394—401.
- [4] 刘艳, 李戈扬. 反应溅射 Nb-Si-N 薄膜的微结构与力学性能[J]. *上海交通大学学报*, 2006, 40(10): 1763—1766.
- [5] VANDERBILT D. Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892—7895.
- [6] 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.
- [7] HENDRIK J, MONKHORST H J, JAMES D P. Special Points for Brillouin-zone Integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188—5192.
- [8] LIU Xue-jie, REN Yuan. The Structure of Ti-Si-N Superhard Nanocomposite Coatings: ab Initio Study [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520: 876—880.
- [9] 刘鸿文. 材料力学 I [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 238—239.
- [10] 韩增虎, 胡晓萍. N₂ 分压对磁控溅射 NbN 薄膜微结构与力学性能的影响[J]. *上海交通大学学报*, 2004, 38(1): 120—124.
- [11] BRIK M G, MA C G. First-principles Studies of the Electronic and Elastic Properties of Metal Nitrides XN (X = Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb) [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 51: 380—388.
- [12] 夏庆林, 易健宏, 彭元东, 等. C 掺杂 Mg(B_{1-x}C_x)₂ 的电子结构和弹性性质的第一性原理研究[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16(1): 7—12.
- [13] 丁迎春, 肖冰. 一种超硬新材料 BeP₂N₄ 的电子结构和力学性质及本征硬度[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(7): 1621—1632.
- [14] KITTEL C. 固体物理导论[M]. 项金钟译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 60—61.