

文章编号: 0253-2239(2008)02-0398-05

立方型 Ti-B-N 的光学性质的计算

牛建钢¹ 赵五洲¹ 高 巍¹ 王翠表¹ 孙维连²

(¹ 河北大学质量技术监督学院, 河北 保定 071001)
(² 河北农业大学机电工程学院, 河北 保定 071001)

摘要 立方型 TiBN 材料的光学性质对于深刻理解 TiBN 薄膜材料的光学性质, 以及监测和控制 TiBN 薄膜材料的生长过程起着重要作用。使用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法计算了立方型 TiBN 的电子结构和光学性质, 给出了电子态密度、介电常数、吸收系数、反射力、折射系数、消光系数等计算结果, 并对计算结果作了分析。态密度图显示, 存在源于 B 的 $2p$ 态的态密度峰, 分析认为这对立方型 TiBN 的光学吸收造成了明显影响。同时还计算了立方型 TiBN 的色度坐标, 并根据计算结果对工艺参量与 TiBN 薄膜材料色度坐标之间的联系作出了分析。

关键词 薄膜光学; TiBN; 光学性质; 第一性原理

中图分类号 O484.4⁺¹ **文献标识码** A

Calculations on Optical Properties of Cubic TiBN

Niu Jiangang¹ Zhao Wuzhou¹ Gao Wei¹ Wang Cuibiao¹ Sun Weilian²

¹ College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding, Hebei 071051, China

² Mechanical and Electronic Engineering College, Hebei Agriculture University, Baoding, Hebei 071001, China

Abstract The optical properties of cubic TiBN is important for understanding optical properties of TiBN films, monitoring and controlling the growth of TiBN films. Optical properties of cubic TiBN were investigated by using plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density functional theory. Electronic states density, dielectric function, absorption coefficient, reflectance, refractive index, and extinction coefficient of cubic TiBN were calculated and analysed. density of states results demonstrates that there are peaks that attributed to the $2p$ states of B, which is considered to have a substantial effect on the optical absorption properties of cubic TiBN. Meanwhile, the colorimetric coordinates of cubic TiBN were calculated, based on which the corelations between colorimetric coordinates of TiBN films and technological parameters were analysed.

Key words thin film optics; TiBN; optical properties; first principle

1 引 言

氮硼钛(TiBN)薄膜具有杰出的化学、热学稳定性和机械性能,作为新型耐磨涂层,具有很高的发展潜力^[1]。目前在制备 TiBN 薄膜时,椭圆实时分析已经成为在控制薄膜成分等方面具有广泛应用前景的技术^[2],因此,对 TiBN 薄膜的光学性质的研究可以对 TiBN 薄膜的制备技术起到理论推动作用。同时 TiBN 薄膜在工业领域已应用于装饰用途,对 TiBN 薄膜光学性质的研究也具有较高的应用价值。

X 射线衍射试验结果^[3]表明,在一定氮分压范围内,立方型 TiBN 固溶体将成为 TiBN 薄膜材料中的主要组成相之一。立方型 TiBN 对 TiBN 薄膜的光学性质及其他物理性能有巨大影响^[4,5]。因此

对于立方型 TiBN 的光学性能的研究对于深刻认识 TiBN 薄膜的光学性能具有重要意义。但是目前对立方型 TiBN 的光学常量等光学性质还没有全面了解,对于立方型 TiBN 的电子结构与光学性能之间的关系没有深刻认识。本文通过从头算计算方法,对立方型 TiBN 材料的电子结构及光学常量作出较为准确的计算,同时根据计算结果对以往的一些光学实验数据做出相应的解释。

2 计算模型和方法

理想 TiN 是面心立方结构,属于 FM-3M 空间群,晶格常量 $a=b=c=0.424\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。立方型 TiBN 是理想 TiN 的替代掺杂结构,视为由

收稿日期: 2007-05-21; 收到修改稿日期: 2007-07-05

作者简介: 牛建钢(1976—),男,河北保定人,讲师,主要从事表面工程方面的研究。E-mail: njg123@eyou.com

图 1 所示的晶胞按简立方对称排列形成,晶胞原子分数坐标分别为 N:(0,0.5,0),(0.5,0,0),(0,0,0.5); Ti:(0,0,0),(0.5,0.5,0),(0,0.5,0.5),(0.5,0,0.5); B:(0.5,0.5,0.5)。

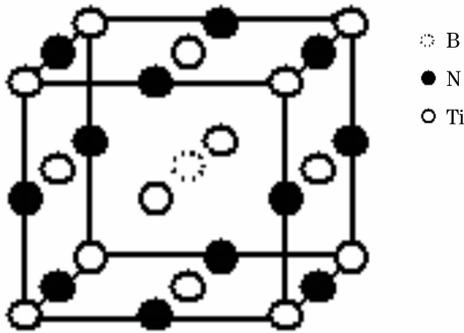


图 1 立方 TiBN 晶体结构

Fig.1 Structure of cubic TiBN

计算主要由 Material studio 3.1 中的 Castep 软件包完成。选用基于广义梯度近似交换关联近似的超软赝势,平面波截断能量为 800 eV,迭代过程中的收敛精度为 2×10^{-7} eV,第一布里渊区按 $6 \times 6 \times 6$ 分格,参与计算的价电子分别是:N 为 $2s^2 2p^3$;Ti 为 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$;B 为 $2s^2 2p^1$ 。在光学性质的计算中,根

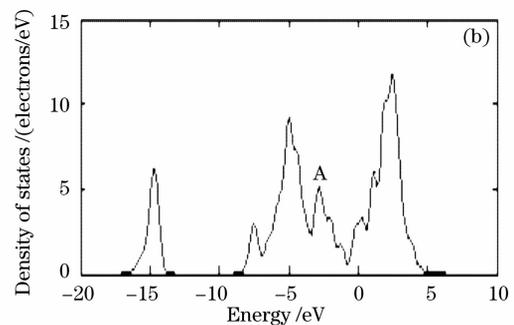
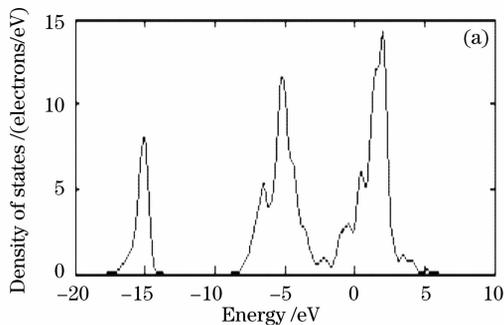


图 2 TiN (a), 立方 TiBN (b) 的态密度图

Fig.2 Density of states of TiN (a), cubic TiBN (b)

3.2 介电常数和能量损失谱

图 3(a)为计算得到的 TiN 的介电常数实部 ϵ_1 (total),图中 ϵ_1 等于零所对应的能量为屏蔽等离子振荡能量,TiN 的屏蔽等离子振荡能量为 2.6 eV 左右。这一数值符合以前的测量结果,并且曾经被用作制备氮化钛薄膜时进行椭圆实时分析的参考值^[7]。将电子对介电常数的贡献分为两个部分:自由电子的贡献(free)和束缚电子的贡献(bound)。其中自由电子对介电常量的贡献可以根据自由电子对复电导率的贡献(σ_{free})来计算,即: $\sigma_{\text{free}} = \sigma_0 / i\omega\tau$,式中 σ 为电导率, σ_0 为直流电导率, τ 为散射率倒数, ω 为入射光频率。本文在计算中使用的直流电导率数

据直接跃迁几率的定义推导出晶体介电常数虚部,根据克拉默斯-克勒尼希(Kramers-Kronig)色散关系计算了介电常数实部,根据相应关系式^[6]推导出晶体反射力、折射率、消光系数等光学常量。

3 计算结果与讨论

3.1 电子态密度

图 2(a)作出了 TiN 的态密度图,图中 -15 eV、-5 eV、+3 eV 附近有三处比较明显的峰,分波态密度计算结果表明,它们分别对应于 N 的 2s 态、N 的 2p 态和 Ti 的 3d 态电子。其中 N 的 2p 态电子和 Ti 的 3d 态电子具有明显的杂化。图 2(b)为立方 TiBN 的态密度图,图中峰形基本与 TiN 一致,但在 N 的 2p 态和 Ti 的 3d 态之间的带隙中出现了态密度峰,如图中“A”所示。分波态密度计算结果表明,“A”峰源于 B 原子的 2p 态电子。与 TiN 相比,立方 TiBN 的费米能级(0 eV)相对于态密度峰向低能量方向移动。这可根据刚性能带模型进行定性的说明,因为 B 原子比 N 原子少拥有两个 p 电子,那么在使用 B 原子替代 N 原子后,其价电子数目减少,从而降低了电子对 d 带的填充,因此费米能级降低,向低能量方向移动。

据为 $\sigma_{\text{TiN}} = 50$ eV, $\sigma_{\text{TiBN}} = 10$ eV。束缚电子的贡献是由总计算结果减掉自由电子的贡献得到。可以看到 TiN 在低能量范围,自由电子的带内跃迁贡献起主要作用。在高能量范围,束缚电子的贡献起主要作用。

图 3(b)为计算得到的立方 TiBN 的介电常数实部 ϵ_1 (total)。与 TiN 相比,可以看到束缚电子的贡献(bound)起到了较大作用,屏蔽等离子振荡能量向低能量方向移动,这都说明立方 TiBN 具有更多非金属性质。根据 $\text{Im}(1/\epsilon) = \epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$,计算了能量损失谱,如图 4 所示。可以看到 TiN 在介电常数实部为零处出现了明显的能量损失峰,立方 TiBN 在观察范围内没有出现能量损失峰。

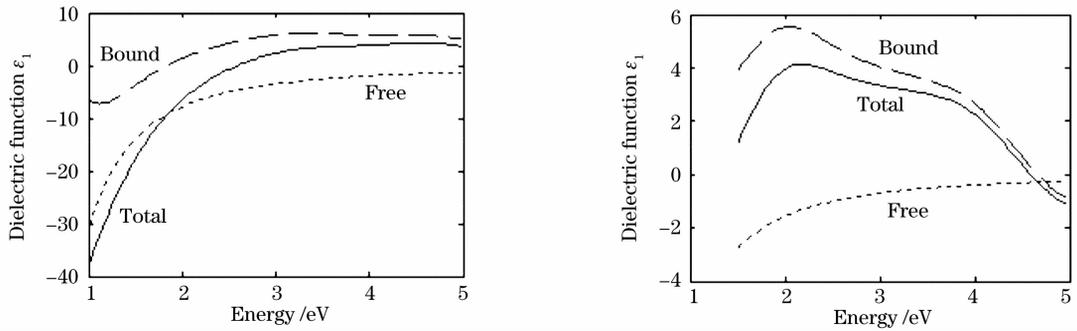


图 3 TiN (a), 立方 TiBN (b) 的介电常数实部

Fig. 3 ϵ_1 of TiN (a), of cubic TiBN (b)

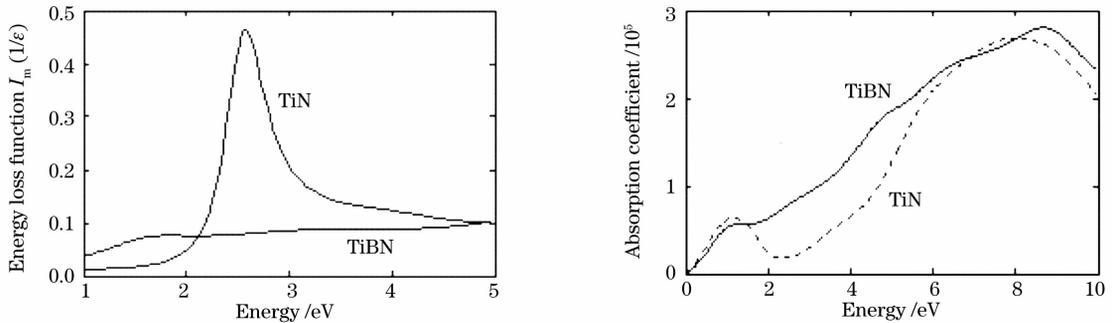


图 4 TiN 和立方 TiBN 的能量损失函数 (a), 吸收系数 (b)

Fig. 4 Energy loss function (a), absorption coefficient (b) of TiN and cubic TiBN

3.3 吸收系数

为了进一步讨论晶体电子结构和光学性能的关系,图 4(b)计算了只考虑束缚电子的贡献时,TiN 和立方 TiBN 的吸收系数。TiN 在 1.2 eV 处具有一个吸收峰,在 2.7 eV 附近吸收系数处于最小值,在大于 2.7 eV 的高能量范围,也具有明显的吸收。而在使用洛伦茨振子模型拟合计算得到的结果^[8]中,在 1 eV 处出现吸收峰,在 2.5 eV 处出现最小值。可见计算结果与试验结果吻合。分析态密度图可知,1.2 eV 附近的吸收源于靠近费米能级的 Ti 的 3d 态电子跃迁,大于 2.7 eV 的能量范围的吸收源于 N 的 2p 态电子跃迁。

与 TiN 相比,立方 TiBN 吸收系数发生了较大

变化。图中 Ti 的 3d 态电子跃迁形成的吸收峰形消失,趋于平坦。根据态密度图可知,这是因为 B 的 2p 态密度峰与费密能级的距离为 1 eV,相应的在吸收系数图中,B 的 2p 态电子跃迁形成的吸收峰的基本的吸收边出现在 1 eV 附近,这已经与 Ti 的 3d 态电子跃迁的吸收峰部分重叠,造成 Ti 的 3d 跃迁的吸收峰形部分消失。由于这一变化区域与可见光区域重叠,所以这应是影响立方 TiBN 的颜色的一个重要原因。

3.4 反射力及色度

图 5(a)所示为立方 TiBN 的反射力计算结果,为了进行对比作出了 TiN 的反射力计算结果。TiN 的反射力结果中,在低能量端出现高反射,在

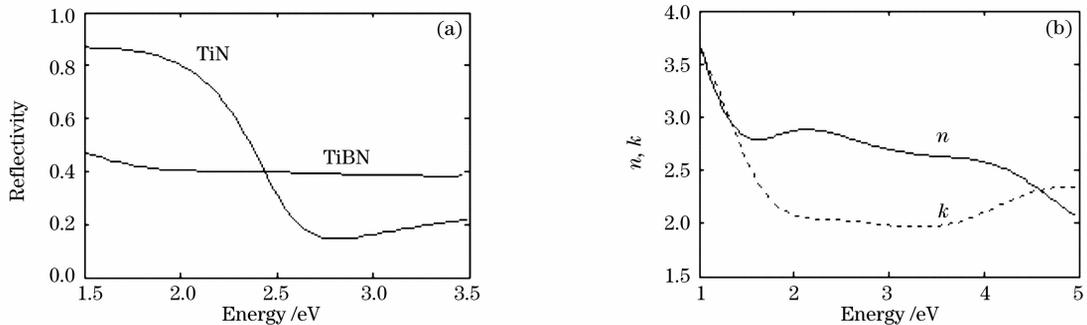


图 5 立方 TiBN 的反射力(a), 折射率 n 与消光系数 k (b)

Fig. 5 Reflectance of (a), n , k (b) of cubic TiBN

2.6 eV处出现了最小值,这一结果与 TiN 薄膜的透射光谱测量结果^[9]相对应。在可见光范围内,立方 TiBN 的反射力维持在 50%左右不变,没有出现选择性吸收,说明立方 TiBN 的颜色应该以灰色和黑色为主,且亮度较低。

根据计算得到的材料的反射力,可以使用色度学公式求出物体色度坐标,与物体颜色测量结果进行进一步对比。首先利用(1)式^[10]求解三刺激值 X 、 Y 、 Z :

$$\begin{aligned} X &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \\ Y &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \\ Z &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $\rho(\lambda)$ 为物体的光谱反射率, $S(\lambda)$ 为照明光源的相对光谱功率分布^[11]。 K 为归化系数,

$$K = 100 / \sum S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda.$$

积分运算通过求和来近似,采用等波长间隔法,波长间隔为 10 nm,积分的波长范围是 380~780 nm。在颜色计算中,选用 D65 标准光源和 10°标准观察视场。

得到三刺激值 X 、 Y 、 Z 后,可以进一步根据(2)式^[10]求解国际照明委员会(Commission International d'Eclairage, CIE)色度坐标 L^* 、 a^* 、 b^* 值:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \sqrt[3]{Y/Y_0} - 16, \\ a^* &= 500(\sqrt[3]{X/X_0} - \sqrt[3]{Y/Y_0}), \\ b^* &= 500(\sqrt[3]{Y/Y_0} - \sqrt[3]{Z/Z_0}), \end{aligned} \quad (2)$$

X_0 、 Y_0 、 Z_0 为完全漫反射体反射到观察者眼中的白色刺激的三刺激值。

计算结果表明,立方 TiBN 的色度坐标为 $L^* = 69.49$ 、 $a^* = 0.09$ 、 $b^* = 1.02$ 。可以看到, L^* 坐标值较低, a^* 、 b^* 坐标值接近于零。这一结果符合 TiBN 材料的颜色测量结果, TiBN 薄膜的 CIE 色度坐标测量结果和 X 射线衍射(XRD)测量结果^[4]表明,在使用 TiB₂ 作为靶材,氮气作为反应气体,反应溅射镀制 TiBN 薄膜时,在一定氮气流量范围内小于 4 sscm(标准姿态下 4 cm³/min),随着氮分压增大, TiBN 薄膜的结构向立方 TiBN 相转变,同时 L^* 坐标值持续降低,而 a^* 、 b^* 坐标值维持在 0 值附近。这与本文上述结果相符,可见计算结果能够解释 TiBN 薄膜材料的色度坐标和工艺参量之间的关系。

3.5 折射率 n 与消光系数 k

图 5(b)为立方型 TiBN 的折射率 n 与消光系数 k ,在 1~5 eV 范围内,随能量增大,折射率 n 由最大值 3.6 降低为最小值 2,消光系数 k 由最大值 3.6 降低为最小值 1.9。这一计算结果有希望作为制备氮化钛薄膜时进行椭圆实时分析的参考值。

由于实际 TiBN 薄膜材料中除了立方型 TiBN 结构,同时包含六方 TiB₂、TiN 和无定型 BN 等结构,材料所表现出的光学性质是其所有组分综合作用的结果。为了与实验结果进行比较,进一步通过有效介质模型对 TiBN 薄膜整体材料的光学系数进行计算。有效介质模型可以用以下等效介质近似公式^[12]描述:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h}, \quad (3)$$

式中 ϵ_j 和 f_j 分别表示各组分的介电常数和体积百分比; ϵ_h 表示主体材料的介电常数; ϵ 表示整个材料所表现出的总介电常数;其中 $Y = 1/D - 1$, D 为反映薄膜微观结构的退极化因子。本文计算中将整体介质作为主体材料,即 $\epsilon_h = \epsilon$;同时假设薄膜微观结构为球形,故有 $D = 1/3$ 。

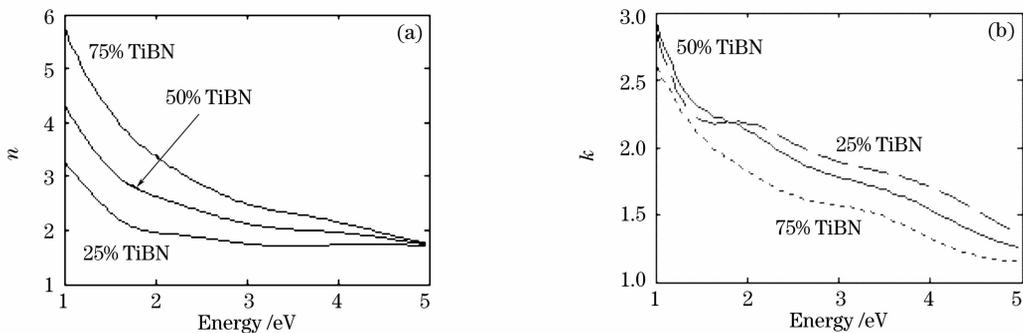


图 6 有效介质模型计算的 TiBN 材料的折射率 n (a), 消光系数 k (b)
Fig. 6 n (a), k (b) of TiBN by effective medium approximation model

图 6(a)、图 6(b)为利用有效介质模型计算的立方型 TiBN 体积比分别为 25%、50%、75%，同时 TiB₂ 体积比分别为 75%、50%、25%时的 TiBN 薄膜材料的折射率 n 与消光系数 k 。可以看到随立方 TiBN 体积比增大，折射率 n 不断上升，消光系数 k 不断下降，呈现更多非金属性。图中立方型 TiBN 体积比为 50%时，在 1~5 eV 范围内，随能量增大，折射率 n 由最大值 4.2 降低为最小值 1.8，消光系数 k 由最大值 2.9 降低为最小值 1.3。这一计算结果与 Ti 含量为 34.4%、N 含量为 10.9%、B 含量为 54.7%时的 TiBN 薄膜的椭偏测量结果^[13]相符。

4 结 论

计算了立方型 TiBN 的态密度、介电常数、能量损失函数、吸收系数、反射率、折射率、消光系数等光学参量。同时利用有效介质模型计算了 TiBN 薄膜材料的光学常量，计算结果与实验结果相符。

讨论了立方 TiBN 的电子结构和光学性能的关系，认为 B 的 $2p$ 态电子跃迁形成的吸收峰与 Ti 的 $3d$ 电子跃迁的吸收峰重叠是影响立方 TiBN 颜色的一个重要原因。计算了立方型 TiBN 的色度坐标，并利用计算结果解释了 TiBN 薄膜材料的色度坐标和工艺参量之间的关系。

致谢 感谢天津大学化工学院大型仪器分析检测中心提供 Material Studio 3.1 软件的上机机时。

参 考 文 献

- 1 J. Neidhardt, M. O'Sullivan, A. E. Reiter *et al.*. Structure-property-performance relations of high-rate reactive arc-evaporated Ti-B-N nanocomposite coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 2553~2559
- 2 S. M. Aouadi, F. Namavar, T. Z. Gorishnyy *et al.*. Characterization of TiBN films grown by ion beam assisted

- deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **160**(2): 145~151
- 3 J. F. Piersona, F. Bertranb, J. P. Bauera *et al.*. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **142~144**(7): 906~910
- 4 J. F. Pierson, E. Tomasella, Ph. Bauer. Reactively sputtered Ti-B-N nanocomposite films: correlation between structure and optical properties[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **408**(1): 26~32
- 5 P. H. Mayrhofer, M. Stoiber, C. Mitterer. Age hardening of PACVD TiBN thin films[J]. *Scripta Materialia*, 2005, **53**(2): 241~245
- 6 Zhang Fuchun, Deng Zhouhu, Yan Junfeng *et al.*. First principles calculation of electronic structure and optical properties of ZnO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1203~1209
张富春,邓周虎,阎军锋等. ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1203~1209
- 7 S. Logothetidis, I. Alexandrou, J. Stoemenos. In-situ spectroscopic ellipsometry to control the growth of Ti nitride and carbide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 1995, **86**(1): 185~189
- 8 M. Benhamida, A. Meddour, S. Zerkout *et al.*. Calculation of the optical and electronic properties of TiNx thin films on domain IR-VIS-UV [J]. *J. Molecular Structure: Theochem*, 2006, **777**(1): 41~44
- 9 Jin Yonghao, Yao Liying, Tang Zhaosheng *et al.*. Optical properties of TiN films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 101~104
金永浩,姚李英,汤兆胜等. 氮化钛薄膜光学性能分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(1): 101~104
- 10 Tang Shunqing. *Colorimetric* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1990. 66~99
汤顺青. *色度学*[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1990. 66~99
- 11 Methods of measuring of the color of materials. National Standard of the Peoples Republic of China, 1997. GB/T3979-1997
物体色的测量方法. 中华人民共和国国家标准, 1997. GB/T3979-1997
- 12 Fang Zhijun, Xia Yiben, Wang Linjun *et al.*. Data analysis of optical properties of diamond films by infrared spectroscopic ellipsometry[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1507~1512
方志军,夏义本,王林军等. 金刚石薄膜红外椭圆偏振参量的计算与拟合[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1507~1512
- 13 S. M. Aouadi, M. Debessai, F. Namavar *et al.*. Titanium boron nitride films grown by ion beam assisted deposition: chemical and optical characterization[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **183**(2): 369~377