

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.03.024

# CrN 电子和光学性质的第一性原理研究

王静楠, 杨 坤

(石河子大学理学院物理系生态物理实验室, 石河子 832003)

**摘要:** 本文采用平面波赝势密度泛函理论方法研究了 CrN 平衡态的结构, 电子和光学性质, 并与现有的结构数据实验值和理论值进行比较, 结果符合较好. 计算得到了 CrN 能带结构、态密度随电子能量的变化关系以及复介电函数、折射率、吸收系数、反射系数和损失系数随光子能量的变化关系, 并对其变化特征进行了讨论.

**关键词:** CrN; 第一性原理; 光学性质

**中图分类号:** O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)03-0568-05

## First principles calculations for the electronic and optical properties of CrN

WANG Jing-Nan, YANG Kun

(Key Laboratory of Ecophysics and Department of Physics, School of Science, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

**Abstract:** In this paper, we investigate the structure, electronic and optical properties of cubic phase CrN using the plane wave pseudopotential density functional theory method. The results of structural data coincide well with the experimental and other theoretical values. The band structure, density of state, dielectric function, refractive index, reflectivity, absorption index, and the electron energy-loss spectrum are obtained successfully and these features are discussed.

**Keywords:** CrN; First-principles; Optical properties

(PACS: 71.15.Mb, 62.50.-p)

## 1 引言

金刚石是目前已知材料中硬度最高的超硬材料, 在各个行业应用广泛. 然而, 金刚石存在一些不足, 其热稳定性不高, 极易氧化; 此外, 金刚石易与铁族金属发生反应<sup>[1]</sup>, 导致金刚石在生产加工中受到极大的限制. CrN 由于具有良好的耐摩擦性、抗高温氧化性及耐腐蚀性而引起人们的重视, 而 CrN 薄膜由于铬的溅射产额高, 可进行大批量的工业生产, 已被广泛应用于很多行业. 近年来, CrN 及其薄膜受到众多研究者的关注, 实验和理论研究不断出现<sup>[2-12]</sup>. Zhu 等人<sup>[2]</sup>采用第一性原理方法研究了六

种结构的 CrN 的结构、电子及力学性质. Steneteg 等人<sup>[6]</sup>则利用分子动力学方法研究了 CrN 的状态方程. 我们此前也对 CrN 的弹性和热力学性质进行了第一性原理研究<sup>[9]</sup>. 此外, Wang 等人<sup>[10]</sup>研究用电弧离子镀制备纳米晶体结构的 CrN 薄膜, 研究表明 50 V 偏压薄膜综合性能最好, 显微硬度达到 32 GPa. Lin 等人<sup>[11]</sup>用差示扫描量热法 (DSC) 和热重量分析法 (TGA) 对 CrN 薄膜在空气中的氧化进行了研究.

CrN 有着重要的应用价值, 因此对其性质进行全面的理论研究是必要的. 尽管关于 CrN 的研究已有很多, 然而我们注意到对 CrN 光学性质的研究较为少见. 本文将通过第一性原理方法对

收稿日期: 2016-12-08

基金项目: 新疆生产建设兵团工业高新技术科技公关与成果转化项目 (015AB027)

作者简介: 王静楠 (1994-), 男, 石河子大学学生, 研究方向为材料物理. E-mail: 936772453@qq.com

通讯作者: 杨坤. E-mail: 952844947@qq.com

CrN 的电子与光学性质进行计算研究, 以期加深对 CrN 性质的理解.

## 2 模型与计算方法

本文计算中采用的 CrN 模型为 NaCl 结构, 空间群为  $Fm\bar{3}m$ , 初始晶胞参数取自实验结果 ( $a = 4.148 \text{ \AA}$ )<sup>[13]</sup>. 本文中所有计算均采用平面波赝势密度泛函理论方法<sup>[14,15]</sup>, 使用 CASTEP 软件<sup>[16]</sup> 完成. 本文中采用超软赝势描述粒子间的相互作用<sup>[17]</sup>, 其中 N 的赝原子为  $2s^2 2p^3$ , Cr 的赝原子为  $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ . 电子之间的交换关联能选用广义梯度近似 (GGA-PW91) 描述. 结构优化采用 BFGS 方法<sup>[18]</sup>. 在计算过程中, 原子的位移收敛精度设置为  $0.001 \text{ \AA}$ , 平面波截断能设置为  $310 \text{ eV}$ , 收敛精度为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$ . 布里渊区采用  $11 \times 11 \times 11$  的 Monkhoust-Pack 网格 k 点采样. 所有参数均经过收敛测试.

在计算光学性质时, 复介电函数表达式为<sup>[19]</sup>:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

其中,  $\epsilon_1(\omega)$  为实部,  $\epsilon_2(\omega)$  为虚部,

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{CV}(k)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2 \omega^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega] \quad (3)$$

从光负折射率和光复介电常数之间的关系:

$$[n(\omega) + ik(\omega)]^2 = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (4)$$

可以得到  $n, k$  与复介电函数关系为:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega), \epsilon_2 = 2n(\omega)k(\omega) \quad (5)$$

吸收系数  $I$  为:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (6)$$

反射率为:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (7)$$

而损失函数可表示为:

$$L(\omega) = \text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]} \quad (8)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

准确的晶体结构是研究材料性质的基础, 本文在研究 CrN 电子与光学性质之前先对 CrN 进行

了结构和原子内坐标的优化. 结果显示 CrN 晶胞的原子内坐标与 NaCl 结构一致. 表 1 中列出了本文优化后得到的 NaCl 结构的 CrN 材料的晶胞参数. 为了验证本文计算的准确性, 表 1 中一并列出了文献报道的理论值<sup>[4,5,7,20]</sup> 及实验值<sup>[13]</sup>. 从表 1 可以看出, 本文计算结果与实验值及理论值均符合较好, 其中晶格常数  $a$  与实验值<sup>[13]</sup> 相差 2%, 而与 Brik 等人<sup>[7]</sup> 的计算结果相差仅为 0.02%; 晶胞体积  $V$  与实验值<sup>[13]</sup> 相差 6%, 与 Brik 等人<sup>[7]</sup> 的计算结果相差仅为 0.08%.

表 1 零压下 NaCl 结构的 CrN 晶胞参数及相关理论与实验数据

Tab. 1 The calculated structural data of CrN under zero pressure and related experimental and theoretical data

结构参数	本文结果	文献已报道理论值	实验结果 a
$a / \text{\AA}$	4.064	4.274 <sup>b</sup> 4.053 <sup>c</sup> 4.063 <sup>d</sup> 4.051 <sup>e</sup>	4.148
$V / \text{\AA}^3$	67.12	66.60 <sup>c</sup> 67.07 <sup>d</sup> 66.47 <sup>e</sup>	71.37

<sup>a</sup>Reference 13.

<sup>b</sup>Reference 4.

<sup>c</sup>Reference 5.

<sup>d</sup>Reference 7.

<sup>e</sup>Reference 20.

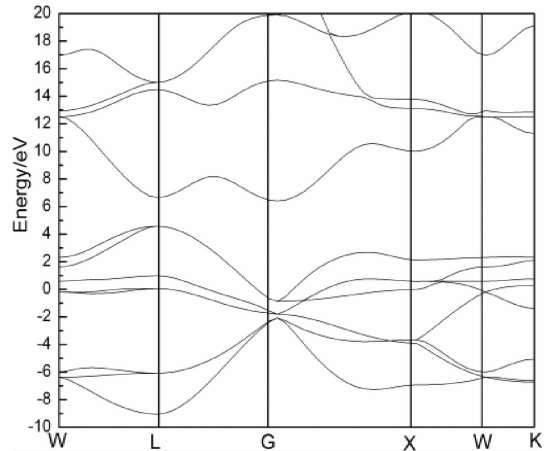


图 1 立方相 CrN 的能带图

Fig. 1 The band structure of cubic phase CrN

### 3.2 电子性质

材料的电子性质主要是由费米能级处的能带结构决定. 图 1 为能级的局部放大图, 从中可以看出, CrN 导带的最低点和价带的最高点不在同一点, 说明 CrN 属于间接跃迁型半导体. 从 CrN 的能带结构中可看出其费米能级处存在自由电子. 图 2a, b, c 分别画出了 CrN 的总态密度以及 Cr 和 N 原子的分波态密度, 从另一方面展示了能带结构中电子态的构成. 结合能带图及态密度可知, 能带图中费米能级处的自由电子主要来自于 Cr 原子的 3d 轨道和 N 原子的 2p 轨道. 价带处能量最小的峰出现在  $-5.7$

eV 附近,这主要源于 N 原子 2p 轨道贡献,Cr 原子的 3d 轨道也有一定贡献. CrN 在低能区域 -15 eV -18 eV 的态密度主要由 N 原子的 2s 轨道贡献. 在导带底,Cr 原子的 3d 和 N 原子的 2p 轨道电子起主要作用. 在导带 8 eV-20 eV 之间的峰主要由 Cr 原

子的 4s,3p 轨道及 N 原子的 2s 轨道贡献. 此外,轨道杂化峰较为明显,说明共价键在 CrN 的结合中起主要作用. 3d 电子穿过费米能级形成自由电子,说明其具有一定的导电性.

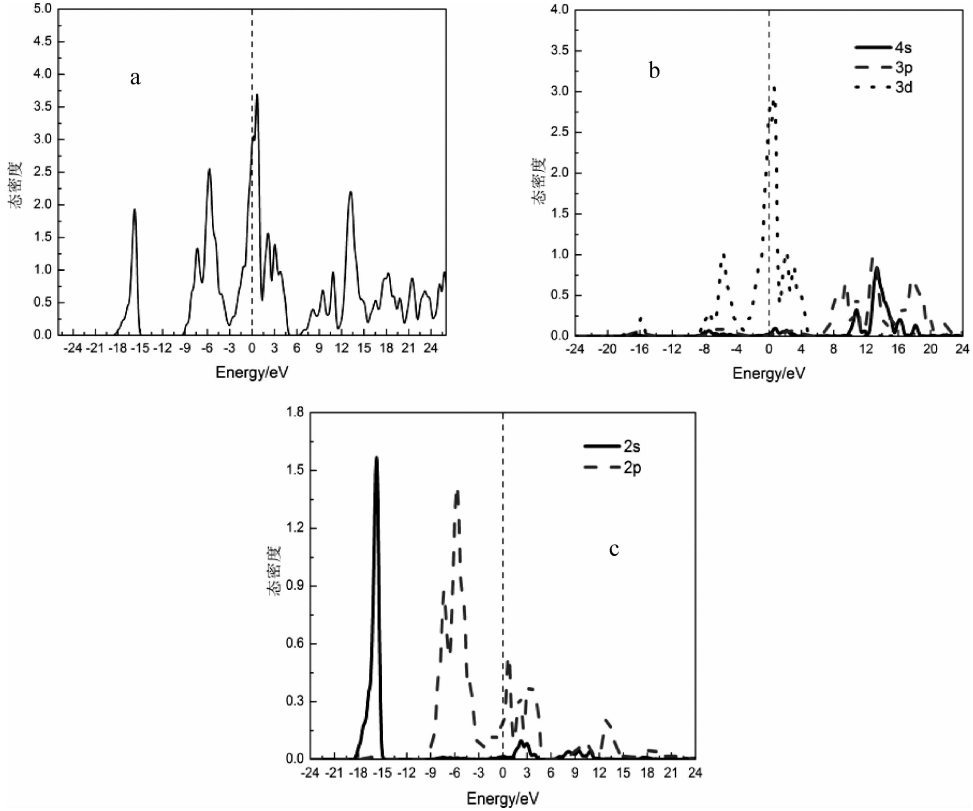


图 2 a. 立方相 CrN 的态密度;b. 立方相 CrN 的 Cr 原子的分波态密度;c. 立方相 CrN 的 N 原子的分波态密度

Fig. 2 a. Density of state of cubic phase CrN;b. Partial density of state of Cr atom of cubic phase CrN;c. Partial density of state of N atom of cubic phase CrN

### 3.3 光学性质

硬质材料通常具有独特的光学性质,因此对 CrN 光学性质进行深入研究非常必要. 本文在零压条件下对 CrN 的光学性质进行了计算. 图 3 列出了计算得到的 CrN 的复介电函数. 复介电函数是用来描述材料的光学线性响应函数,主要对材料的光学性质计算、对材料光学函数曲线的变化进行分析,来解释光学现象. 其中复介电函数的虚部  $\epsilon_2$  是研究光学性质的关键. 由图 3 可看出  $\epsilon_2$  在光子能量为 0.6 eV 附近会出现一个峰值,这主要源于 Cr 原子的 3d 轨道电子的带内跃迁. 图 3 中一并给出了复介电函数实部  $\epsilon_1$  随光子能量的变化. 图中可看出其静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  为 204,因此 CrN 属于高介电材料.  $\epsilon_1$  在光子能量由 0 到 1.8 eV 的变化过程中急剧减小,后又逐渐升高,在光子能量升

高到 5 eV 后趋向平缓.

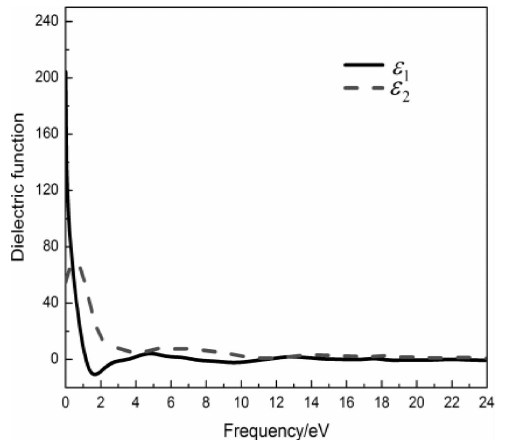


图 3 CrN 的复介电函数与光子频率关系  
Fig. 3 Real and imaginary parts of dielectric function of CrN

图 4 给出了 CrN 的光复折射率, 图中可看出  $n$  在低频区域出现极大值, 后随着频率的升高, 而急剧减小, 在光子频率为 2.5 eV 时出现极小值. 之后  $n$  出现震荡, 数值变化不大, 在光子频率达到 50 eV 后趋于稳定. 而  $k$  的变化与  $n$  不同,  $k$  在低频区域数值较小, 随着光子频率的增大而逐渐增大. 在光子频率为 2 eV 左右时,  $k$  与  $n$  数值基本相等, 此后  $k$  与  $n$  有着大致相同的变化趋势. 在高频时,  $k$  的取值比较小, 尤其光子频率大于 35 eV 时,  $k$  基本趋于零, 当说明 CrN 在高频区域很难吸收光.

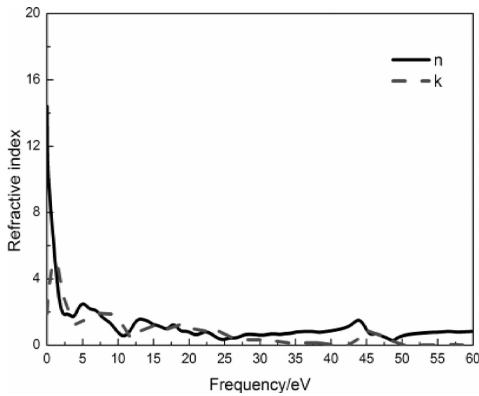


图 4 CrN 的光折射率与光子频率关系  
Fig. 4 Frequency-dependent refractive index of CrN

图 5 为 CrN 的吸收系数, 图中显示在光子能量为 44.91 eV 处吸收系数最高, 达到  $670882.61 \text{ cm}^{-1}$ . 在低频 8 eV~22 eV 区域也出现一个峰值, 说明在此低频区域, 价带的电子可以通过光照而吸收光子跃迁到导带, 同时低能量区存在较大的吸收系数, 说明 CrN 对光的吸收主要来自于晶体表面层内. 从图 5 可看出当光子能量大于 50 eV 时, CrN 的吸收系数基本为零, 说明在此区域基本没有光的吸收.

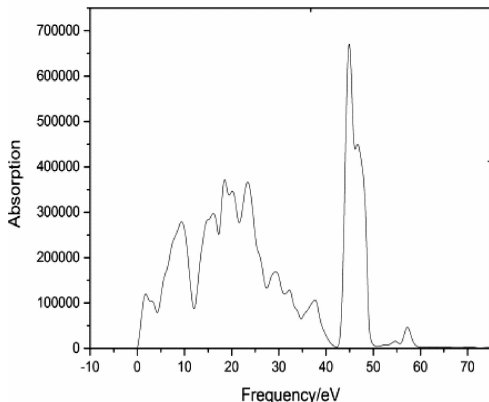


图 5 CrN 的吸收系数与光子频率关系  
Fig. 5 Frequency-dependent absorption index of CrN

图 6 为 CrN 的反射系数, 在低能区域 CrN 的反射系数最高, 随后急速下降达到极小值, 随着能量增大又出现几个峰值和极小值, 在 40~50 eV 之间出现一个零点随后上升出现极值, 在 60 eV 以后反射率降为零.

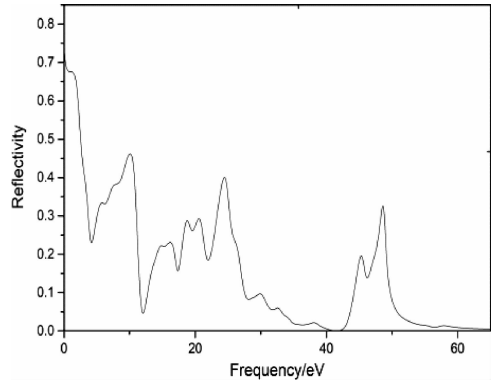


图 6 CrN 的反射系数与光子频率关系  
Fig. 6 Frequency-dependent reflectivity index of CrN

图 7 为 CrN 的损失函数谱线. 从图中可以看出 CrN 在光子能量为 48.8 eV 时出现了尖锐的能量损失峰, 这个峰是 CrN 晶体能量损失谱的共振峰. 在光子能量大于 50 eV 时, CrN 的损失系数基本为 0. 对比图 6 中的反射谱线和图 5 中吸收谱线可以发现, 反射率较低时, 光学吸收较强, 此时自由电子运动比较活跃, 损失能量较多; 反之, 反射率较高时, 对应的光学吸收相对较弱, 使电子的能量损失减小.

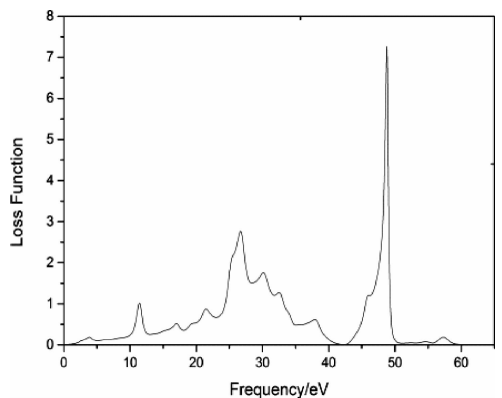


图 7 CrN 的损失系数与光子频率关系  
Fig. 7 Frequency-dependent loss function of CrN

## 4 结 论

本文采用平面波赝势密度泛函理论方法计算了立方相 CrN 平衡态的结构, 电子和光学性质, 计算结果与现有的结构数据实验值和理论值符合较

好. CrN 的能带结构和态密度显示 CrN 属于间接跃迁型半导体,具有一定的导电性. 本文通过计算得到了 CrN 的复介电函数,折射率,吸收系数,反射系数和损失系数随光子能量的变化关系,并对变化特征进行了讨论. 计算结果显示  $\epsilon_2$  出现的峰值,主要源于 Cr 原子的 3d 轨道电子的带内跃迁. 此外,CrN 的静态介电常数  $\epsilon_1(0)$  为 204,表明 CrN 属于高介电材料.

#### 参考文献:

- [1] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, *et al.* Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure [J]. *Science*, 2007, 316: 436
- [2] Zhu M, Wang K H. Structural, electronic and mechanical properties of CrN: A first principles study [J]. *Mod Phys Lett B*, 2015, 29: 1550009.
- [3] Botana A S, Tran F, Pardo V, *et al.* Electronic structure of CrN: A comparison between different exchange correlation potentials [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 235118.
- [4] Asvinimeenaatci A T, Rajeswarapalanichamy R, Iyakutti K. First principles study of pressure-induced magnetic transition in CrN [J]. *Phys B*, 2011, 406: 2610.
- [5] Lin H, Zeng Z. Structural, electronic, and magnetic properties of CrN under high pressure [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20: 077102.
- [6] Steneteg P, Alling B, Abrikosov I A. Equation of state of paramagnetic CrN from ab initio molecular dynamics [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 144404.
- [7] 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]. *Comp Mater Sci*, 2012, 51: 380
- [8] Zhou L C, Kormann F, Holec D, *et al.* Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from ab initio calculations and experiment [J]. *Phys Rev B*, 2014, 90: 184102.
- [9] 杨坤, 张春, 张吉东. CrN 弹性和热力学性质的第一性原理研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 836
- [10] Wang Q M, Kwon S H, Kim K H. Formation of nanocrystalline microstructure in arc ion plated CrN films [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, 21: 73
- [11] Lin J, Mishra B, Moore J J, Sproul W D. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses [J]. *Sur Coat Tech*, 2008, 202: 3272.
- [12] Tsai S H, Duh J G. Microstructure and mechanical properties of CrAlN/SiNx nanostructure multilayered coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518: 1480.
- [13] Nasr Eddine M, Bertaut E F, Roubin M, *et al.* Etude cristallographique de Cr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>N à basse température [J]. *Acta Cryst B*, 1977, 33: 3010.
- [14] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys Rev B*, 1964, 136: 864.
- [15] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133.
- [16] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP [J]. *Z Kristallogr*, 2005, 220: 567.
- [17] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892.
- [18] Fischer T H, Almlof J. General methods for geometry and wave function optimization [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768.
- [19] 段满益, 徐明, 周海平, 等. 过渡金属与氮共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2007, 56: 5359.
- [20] Yan M F, Chen H T. Structural, elastic and electronic properties of Cr<sub>2</sub>N: A first-principles study [J]. *Comp Mater Sci*, 2014, 88: 81.