

不同温度下氮化铬(CrN)的原子间热振动相关效应*

香莲^{1)*} 程嘉玲¹⁾ 王瑞刚²⁾ 孙勇¹⁾ 梁志辉¹⁾ 包桂芝¹⁾ 萨初荣贵¹⁾

1)(内蒙古民族大学物理与电子信息学院, 内蒙古通辽, 028043)

2)(奈曼旗第一中学, 内蒙古通辽, 028300)

摘 要

通过衍射实验分析晶体结构时, 热漫散射强度常作为背景被扣除。然而, 在研究材料的热学性质时, 这部分强度却不可忽略, 它蕴含了原子热振动和晶格动力学的重要信息。氮化铬(CrN)作为一种拥有独特物理化学性质的材料, 目前备受关注, 相关理论与实验研究接连不断。在 25 °C 与 600 °C 下对 CrN 粉末进行了 X 射线衍射实验, 其热漫散射强度呈明显的波动形状, 将理论值与实验值拟合, 发现热漫散射强度大小主要由 Cr 原子独立振动提供, 对其波动形状有显著贡献的是第 5 近邻原子间热振动相关效应产生的强度。通过理论值和实验值拟合得出 25 °C 下第 1-5 近邻原子间热振动相关效应值 μ 依次为 0.71, 0.56, 0.49, 0.41, 0.32, 并计算出各原子间力常数 α 为 0.745、0.788、0.292、0.430 和 0.143 eV/Å², 发现其不仅随原子间距离 r 增大而总体呈下降趋势, 也与原子种类有关。此外, 在 600 °C 下, 随着温度升高, 原子热振动明显增大, 热漫散射强度显著增强, 但原子间热振动相关效应值 μ 较 25 °C 时几乎没有发生变化。上述结果为研究材料的热力学性质提供了重要参数, 为下一步计算比热和声子色散关系奠定了基础。

关键词: 氮化铬, 热漫散射, 原子间热振动相关效应, 原子间力常数

PACS: 34.20.Cf, 61.05.Cp, 81.05.Jc

基金：*内蒙古自治区自然科学基金（批准号：2025MS01037）资助的课题。

[†]通信作者.E-mail:nmmdxl@163.com

第一作者.E-mail:nmmdxl@163.com

1 引言

氮化铬 CrN 隶属过渡金属氮化物^[1], 是一种黑色或灰棕色固体粉末, 化学性质稳定, 不溶于水及常见酸类^[2]。同时, CrN 是氮化物中唯一表现出反铁磁性的材料, 具有高熔点, 高硬度, 良好附着力, 抗腐蚀性等优异特性。现如今, CrN 不仅被应用于催化反应过程^[3], 发动机关键部件^[4]以及刀具表面强化^[5]等传统场景, 也应用于温度传感^[6], 超级电容器电极^[7]及燃料电池双极板^[8]等新兴能源领域。2022 年, Tohid 等^[9]为改善质子交换膜燃料电池中的金属双极板的性能, 在 316L 不锈钢上沉积了多层纳米 CrN/ZrN 和 CrN/CrAlN 膜。2025 年, Kobus^[10]等研究了 316L 钢表面氮化铬(CrN 和 CrN/DLC)涂层在人工血液环境中的摩擦学和力学性能。因此, CrN 作为一种具有优异物理化学性能与功能特性的材料, 其研究对于新材料开发和新能源技术突破具有重要价值。

在 X 射线和中子衍射实验中, 热漫散射(Thermal Diffuse Scattering, 简称 TDS)是其固有且不可避免的现象。1992 年, Takashi Sakuma^[11]通过分析 α -AgI 的热漫散射强度及振动形态, 推导建立了全衍射背底散射强度一般方程。同年, Sakuma 等^[12]将 CuCl, CuBr 和 CuI 分别在 10K 和 280K 下进行中子衍射实验, 计算热漫散射强度, 定量确定第 1-3 近邻原子间热振动相关效应值, 并归纳总结出原子间热振动相关效应值 μ 与原子间距 r 之间的关系变化。在 2008 年, Basar 等^[13]通过分析 KBr 与 ZnSe 的热漫散射强度, 进一步补充了原子热振动相关效应值 μ 与原子间距 r 以及温度之间的关系规律。2009 年, Xianglian 等^{[14][15][16]}在室温条件下对铅硫族化合物开展了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 实验, 分析计算得出 PbTe 与 PbS 的原子间力常数。此后, 硅晶体^[17], Y_2O_3 ^{[18][19]}, Bi_2O_3 ^[20], Sc_2O_3 ^{[21][22]}的热漫散射分析被相继完成。由于 CrN 具有优异的耐高温、耐磨和抗

氧化性能，它已成为航空航天、燃料电池等关键领域的核心涂层材料。其在实际服役过程中常面临着极端复杂热环境的严峻考验。为此，作者认为深入探究其热学性质，特别是微观层面的热散射机制，对于材料设计与性能优化具有至关重要的意义。

本文在室温 25 °C 和 600 °C 下对 CrN 粉末开展了 X 射线衍射实验，完成 CrN 晶体结构解析后，基于全衍射背底散射强度一般方程，展开其全衍射背底强度表达式，计算得出热漫散射理论值并与实验值进行拟合对比，可获得原子间热振动相关效应值 μ ，进而推导出原子间力常数 α ，为后续计算材料的声子色散关系和比热提供重要的参考参数。

2 全衍射背底散射强度

2.1 理论方程

粉末 X 射线衍射和中子束散射实验中产生的衍射（散射）强度可分为两个部分，其一为尖锐的 Bragg 衍射峰强度，其二为全衍射角范围内无尖锐的峰值但有着波动特征的背底热漫散射强度。当晶体内原子在三维空间呈周期性长程有序排列时，粉末 X 射线衍射产生的全衍射背底散射强度(Total Diffraction Background Scattering Intensity)一般方程^[11]为

$$\begin{aligned}
 I_{\text{background}} &= I_{\text{diffuse}} + I_{\text{incoh}} \\
 &= I_e k N_0 \sum_s u_i f_i f_i^* (1 - e^{-2M_i}) \\
 &\quad + I_e k N_0 \sum_i \sum_j \sum_{s'(j)} u_i f_i f_j^* \times [e^{-(M_i + M_j)(1 - \mu_{rs(i)s'(j)})} \\
 &\quad - e^{-(M_i + M_j)}] Z_{rs(i)s'(j)} S_{rs(i)s'(j)} \\
 &\quad + I_e k N_0 \sum_s u_i \sigma_{\text{incoh}} + C
 \end{aligned} \tag{1}$$

在式(1)中，全衍射背底散射强度 $I_{\text{background}}$ 包含两项——热漫散射强度 I_{diffuse} 以

及非相干散射强度 I_{incoh} 。进一步分解写成如下方程(2)和(7)所示。

$$\begin{aligned}
 I_{\text{diffuse}} = & I_e k N_0 \sum_s u_i f_i f_i^* (1 - e^{-2M_i}) \\
 & + I_e k N_0 \sum_i \sum_j \sum_{s'(j)} u_i f_i f_j^* \times [e^{-(M_i+M_j)(1-\mu_{r_{s(i)s'(j)})})} \\
 & - e^{-(M_i+M_j)}] Z_{r_{s(i)s'(j)}} S_{r_{s(i)s'(j)}}
 \end{aligned} \quad (2)$$

上式(2)的右侧第 1 项表示为原子独立振动产生的散射强度，主要影响热漫散射强度的大小，式中的 e^{-2M_i} 为德拜-劳厄因子 (Debye-Waller factor)，其中 M_i 是与原子热振动有关的函数，如下式(3)所示，

$$M_i = B_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (3)$$

其中 $B = 8\pi \langle u^2 \rangle$ ， B 为原子各向同性温度因子(Isotropic Temperature Factor)， $\langle u^2 \rangle$ 是垂直反射面方向的原子均方位移。温度越高 B_i 值越大，则 M_i 越大即 e^{-2M_i} 越小，导致原子独立振动产生的热漫散射强度增大。当温度 T 一定时， $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 越大，则 M_i 越大即 e^{-2M_i} 越小，说明在同一衍射花样中，随着散射角 θ 的增大，热漫散射强度明显增强。

方程(2)的右边第 2 项为原子间热振动相关效应产生的热漫散射强度，热漫散射强度的波动形状主要由它决定。其中 $S_{r_{s(i)s'(j)}}$ 是原子间距离 $r_{s(i)s'(j)}$ 为变量的余弦函数，对应方程如下式 (4)，无具体物理意义。 $\mu_{r_{s(i)s'(j)}}$ 为原子间热振动相关效应值。

$$S_{r_{s(i)s'(j)}} = \frac{\sin\left(\frac{4\pi r_{s(i)s'(j)} \sin \theta}{\lambda}\right)}{\frac{4\pi r_{s(i)s'(j)} \sin \theta}{\lambda}} \quad (4)$$

晶体中的原子总是处在热运动中，这种运动在绝对零度时也未必停止。通常所谓的原子坐标是指它们在不断振动中的平衡位置，随着温度的升高，其振动的振幅增大。这种振动的存在增大了原子散射波的位相差，影响了原子的散射能力。另外，原子热振动产生的振幅就是原子离开平衡位置的位移，各原子热振动产生的离开平衡位置的位移有相关效应的并不是独立，这个相关效应称之为原子间热振动相关效应值 μ ，方程式为文中的（5）所示。

$$\mu_{r_{s(i)s'(j)}} = \frac{2\langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle}{\langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \rangle + \langle \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle} \quad (5)$$

式中 $\Delta \mathbf{r}_{s(i)}$ 和 $\Delta \mathbf{r}_{s'(j)}$ 分别为i原子和j原子在平衡位置 $\mathbf{s}$ 和 $\mathbf{s}'$ 的热振动位移矢量。

当原子振动彼此独立时， $\Delta \mathbf{r}_{s(i)}$ 和 $\Delta \mathbf{r}_{s'(j)}$ 之间无任何相关性，则

$\langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \cdot \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle = \langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \rangle \cdot \langle \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle$ 。此时， $\langle \Delta \mathbf{r}_{s(i)} \rangle = 0$ ， $\langle \Delta \mathbf{r}_{s'(j)} \rangle = 0$ ，可得原子间热

振动相关效应值 $\mu=0$ 。根据其定义， $\mu_{r_{s(i)s'(j)}}$ 的取值范围为

$$0 \leq \mu_{r_{s(i)s'(j)}} \leq \frac{2\sqrt{B_{s(i)}B_{s'(j)}}}{B_{s(i)} + B_{s'(j)}} \quad (6)$$

当 $B_{s(i)} = B_{s(j)}$ 时， $\frac{2\sqrt{B_{s(i)}B_{s'(j)}}}{B_{s(i)} + B_{s'(j)}} = 1$ ，即 $0 \leq \mu_{r_{s(i)s'(j)}} \leq 1$ 。

方程式(1)中的非相干散射强度 I_{incoh} 的对应方程为如下式(7)所示：

$$I_{\text{incoh}} = I_e k N_0 \sum_s u_i \sigma_{\text{incoh}} + C \quad (7)$$

式(7)的右侧第1项表示为非相干散射强度即康普顿(Compton)散射强度，对热漫散射强度的大小有贡献，第2项C包含了实验中产生的荧光、空气及仪器计数等综合影响因素，在中子散射实验高真空精密仪器时空气散射影响非常小，

可以忽略。式(1)-(7)中各参数的物理意义如表 1 所示。

表 1 式(1)-(7)中各参数物理意义

Table.1 Physical meaning of each parameters in Eq. (1) – (7).

参数	物理意义	参数	物理意义
I_e	单位电子散射强度	N_0	晶体内晶胞数
k	偏振因子和实验因子	θ	散射角
s	原子位置	λ	X 射线波长
i	原子种类	B	原子热振动各向同性温度因子
j	原子种类	Δr	原子热振动引起的位移矢量
u_i	单位晶胞内原子数	σ_{incoh}	非相干原子散射截面
f_i	原子散射因子	$Z_{r_{s(i)s'(j)}}$	原子配位数
$r_{s(i)s'(j)}$	第 $s(i)$ 和 $s'(j)$ 原子间距	$\mu_{r_{s(i)s'(j)}}$	第 $s(i)$ 和 $s'(j)$ 原子间相关效应值

2.2 实验装置与结果

本实验采用日本理学 RIGAKU 的 Smartlab 系列的多功能 X 射线衍射仪对 CrN 粉末进行物相分析。实验选用的靶材为波长 $1.54\text{\AA}$ 的 $\text{CuK}\alpha$, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 以 0.02° 步扫描 $10^{\circ}\text{--}90^{\circ}$ 衍射角范围, 扫描计数时间为 $5^{\circ}/\text{min}$ 。实验所用的 CrN 粉末生产于麦克林(MACKLIN)公司, 材料纯度不低于 99.5%。

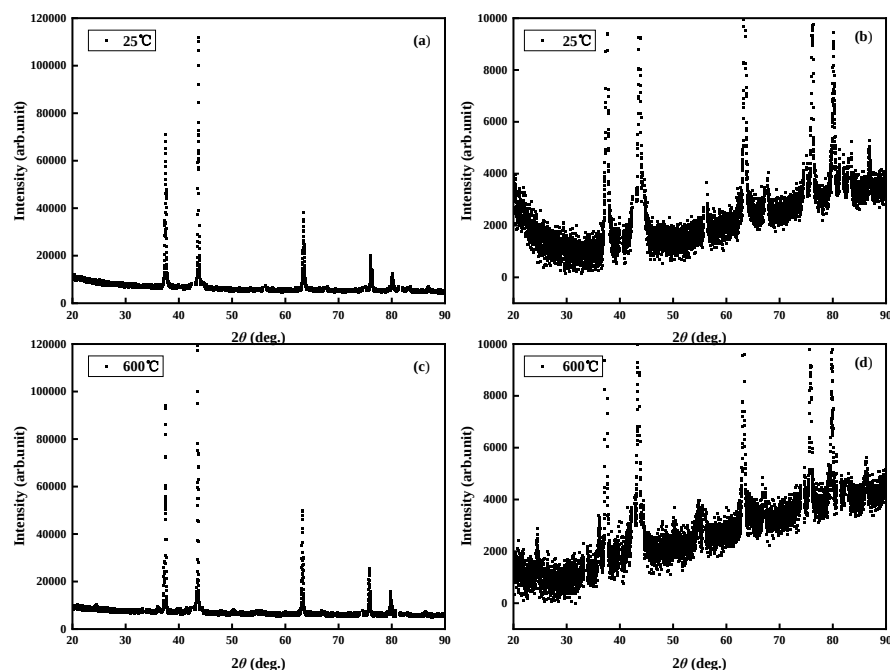


图 1 (a) 25 °C 下 CrN 的 X 射线衍射实验图; (b) 25 °C 下 CrN 热漫散射强度; (c) 600 °C 下 CrN 的 X 射线衍射实验图; (d) 600 °C 下 CrN 热漫散射强度

Fig.1 (a) X-ray diffraction pattern of CrN at 25 °C; (b) TDS intensity of CrN at 25 °C; (c) X-ray diffraction pattern of CrN at 600 °C; (d) TDS intensity of CrN at 600 °C.

在 25 °C 和 600 °C 下对 CrN 进行 X 射线衍射实验，实验图谱如图 1(a)和图 1(c)所示。布拉格衍射峰下部呈现明显波动形状的全背底强度称之为热漫散射强度，如图 1(b)和图 1(d)所示。由于实验在非真空环境中进行，测得的热漫散射强度扣除了空气散射强度^[22]。衍射角 2θ 在 20° 以下出现异常衍射峰，经过确认这些衍射峰并不是 CrN 材料引起的衍射峰，而是由仪器的狭缝、探测器的噪音等原因产生。根据以上的现象，本论文在进行热漫散射强度分析时使用的数据为衍射角 20° — 90° 对应的强度。观察发现，热漫散射强度随衍射角的增大而增大，并表现出明显波动形态，同时发现，600 °C 下的热漫散射强度明显大于 25 °C 下的热漫散射强度。

3 分析与讨论

3.1 热漫散射强度解析

CrN 为面心立方结构, 属于立方晶系, 其空间群为 Fm-3m(No.225)。晶胞内部原子呈有序排列, 其中 Cr 原子的位置为(0.0, 0.0, 0.0), N 原子的位置为(0.5, 0.5, 0.5), 每个单位晶胞内包含 4 个 Cr 原子与 4 个 N 原子^[23]。对 XRD 实验结果通过 RIETAN-2000 程序精修, 可获得各温度下晶格参数、原子间距离 r 和配位数 Z 以及原子热振动各向同性温度因子 B , 25 °C 下晶胞参数为 $a = b = c = 4.1374 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 原子热振动各向同性温度因子 $B_{\text{Cr}} = 0.576 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{N}} = 1.674 \text{ \AA}^2$; 600 °C 下晶胞参数为 $a = b = c = 4.1465 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 原子热振动各向同性温度因子 $B_{\text{Cr}} = 1.022 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{N}} = 1.900 \text{ \AA}^2$ ^[23]。对比可知, 随着温度升高, 原子热振动加剧, 原子各向同性温度因子显著增大。

通过全衍射背底散射强度一般方程(1), 展开 CrN 的全衍射背底散射强度方程式(8)。式中, I_{indCr} 和 I_{indN} 分别表示 Cr 和 N 原子独立振动产生的散射强度; $I_{1(\text{Cr-N})}$ 和 $I_{1(\text{N-Cr})}$ 对应第 1 近邻(最近邻)原子间相关效应贡献的强度, 以此类推, $I_{2(\text{Cr-Cr})}$ 和 $I_{2(\text{N-N})}$, $I_{3(\text{Cr-N})}$ 和 $I_{3(\text{N-Cr})}$, $I_{4(\text{Cr-Cr})}$ 和 $I_{4(\text{N-N})}$, $I_{5(\text{Cr-N})}$ 和 $I_{5(\text{N-Cr})}$, $I_{6(\text{Cr-Cr})}$ 和 $I_{6(\text{N-N})}$ 分别对应第 2-6 近邻原子间相关效应贡献的强度; I_{incCr} 和 I_{incN} 分别表示 Cr 和 N 原子产生的 Compton 散射强度。式中 Cr 和 N 的原子散射因子 f 可由《国际 X 射线结晶学表》^[24]直接获得。根据式(8)列出原子独立振动强度项式(9)和 Compton 散射强度项式(10)。

$$\begin{aligned}
I_{\text{background}} &= I_{\text{diffuse}} + I_{\text{incoh}} \\
&= I_{\text{indCr}} + I_{\text{indN}} + I_{1(\text{Cr-N})} + I_{1(\text{N-Cr})} + I_{2(\text{Cr-Cr})} + I_{2(\text{N-N})} + I_{3(\text{Cr-N})} \\
&+ I_{3(\text{N-Cr})} + I_{4(\text{Cr-Cr})} + I_{4(\text{N-N})} + I_{5(\text{Cr-N})} + I_{5(\text{N-Cr})} + I_{6(\text{Cr-Cr})} + I_{6(\text{N-N})} \\
&+ I_{\text{incCr}} + I_{\text{incN}} + C \\
&= I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}^* (1 - e^{-2M_{\text{Cr}}}) + I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{N}}^* (1 - e^{-2M_{\text{N}}}) \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})(1-\mu_{1(\text{Cr-N})})} - e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})} \right) Z_{1(\text{Cr-N})} S_{1(\text{Cr-N})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})(1-\mu_{1(\text{N-Cr})})} - e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})} \right) Z_{1(\text{N-Cr})} S_{1(\text{N-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-2M_{\text{Cr}}(1-\mu_{2(\text{Cr-Cr})})} - e^{-2M_{\text{Cr}}} \right) Z_{2(\text{Cr-Cr})} S_{2(\text{Cr-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-2M_{\text{N}}(1-\mu_{2(\text{N-N})})} - e^{-2M_{\text{N}}} \right) Z_{2(\text{N-N})} S_{2(\text{N-N})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})(1-\mu_{3(\text{Cr-N})})} - e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})} \right) Z_{3(\text{Cr-N})} S_{3(\text{Cr-N})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})(1-\mu_{3(\text{N-Cr})})} - e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})} \right) Z_{3(\text{N-Cr})} S_{3(\text{N-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-2M_{\text{Cr}}(1-\mu_{4(\text{Cr-Cr})})} - e^{-2M_{\text{Cr}}} \right) Z_{4(\text{Cr-Cr})} S_{4(\text{Cr-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-2M_{\text{N}}(1-\mu_{4(\text{N-N})})} - e^{-2M_{\text{N}}} \right) Z_{4(\text{N-N})} S_{4(\text{N-N})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})(1-\mu_{5(\text{Cr-N})})} - e^{-(M_{\text{Cr}}+M_{\text{N}})} \right) Z_{5(\text{Cr-N})} S_{5(\text{Cr-N})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})(1-\mu_{5(\text{N-Cr})})} - e^{-(M_{\text{N}}+M_{\text{Cr}})} \right) Z_{5(\text{N-Cr})} S_{5(\text{N-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}^* \left(e^{-2M_{\text{Cr}}(1-\mu_{6(\text{Cr-Cr})})} - e^{-2M_{\text{Cr}}} \right) Z_{6(\text{Cr-Cr})} S_{6(\text{Cr-Cr})} \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{N}}^* \left(e^{-2M_{\text{N}}(1-\mu_{6(\text{N-N})})} - e^{-2M_{\text{N}}} \right) Z_{6(\text{N-N})} S_{6(\text{N-N})} \\
&+ I_e k N_0 (u_{\text{Cr}} \sigma_{\text{Cr}} + u_{\text{N}} \sigma_{\text{N}}) + C
\end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
I_{\text{ind}} &= I_{\text{indCr}} + I_{\text{indN}} \\
&= I_e k N_0 u_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}} f_{\text{Cr}}^* (1 - e^{-M_{\text{Cr}}}) \\
&+ I_e k N_0 u_{\text{N}} f_{\text{N}} f_{\text{N}}^* (1 - e^{-M_{\text{N}}})
\end{aligned} \tag{9}$$

$$I_{\text{inc}} = I_e k N_0 (u_{\text{Cr}} \sigma_{\text{Cr}} + u_{\text{N}} \sigma_{\text{N}}) \tag{10}$$

先对 25℃ 下热漫散射强度进行分析, 计算出的原子独立振动强度和 Compton 散射强度结果如图 2 和图 3 所示。其主要由 Cr 原子提供(图 2、图 3 红色线), 这主要由原子序数决定, Cr 原子的原子序数高于 N 原子, 原子序数越大, 原子核外电子数越多, 散射 X 射线的的能力越强。

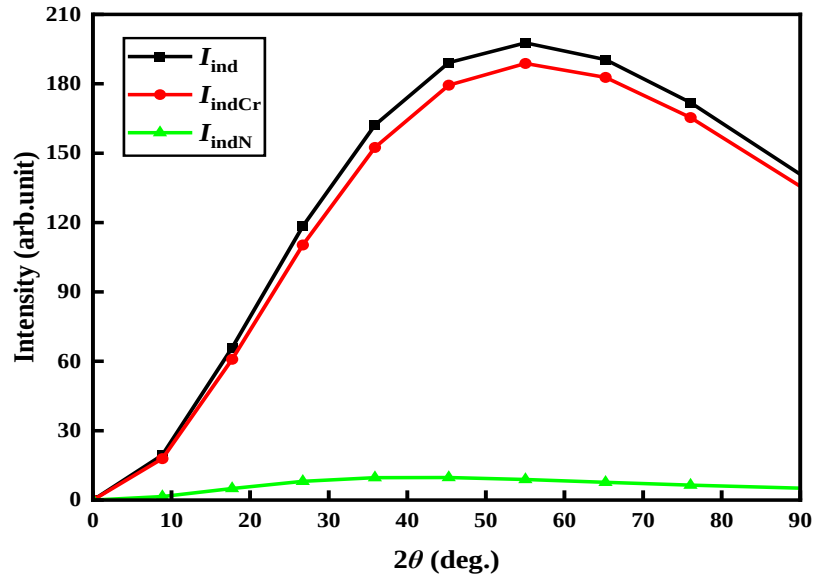


图 2 原子独立振动强度

Fig.2 TDS intensity generated by independent vibration each atom.

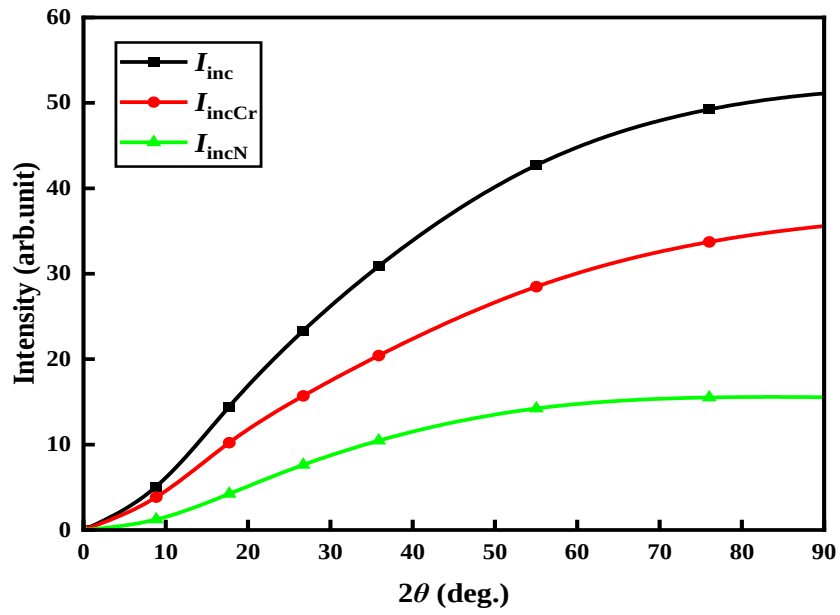


图 3 Compton 散射强度

Fig.3 Compton scattering intensity.

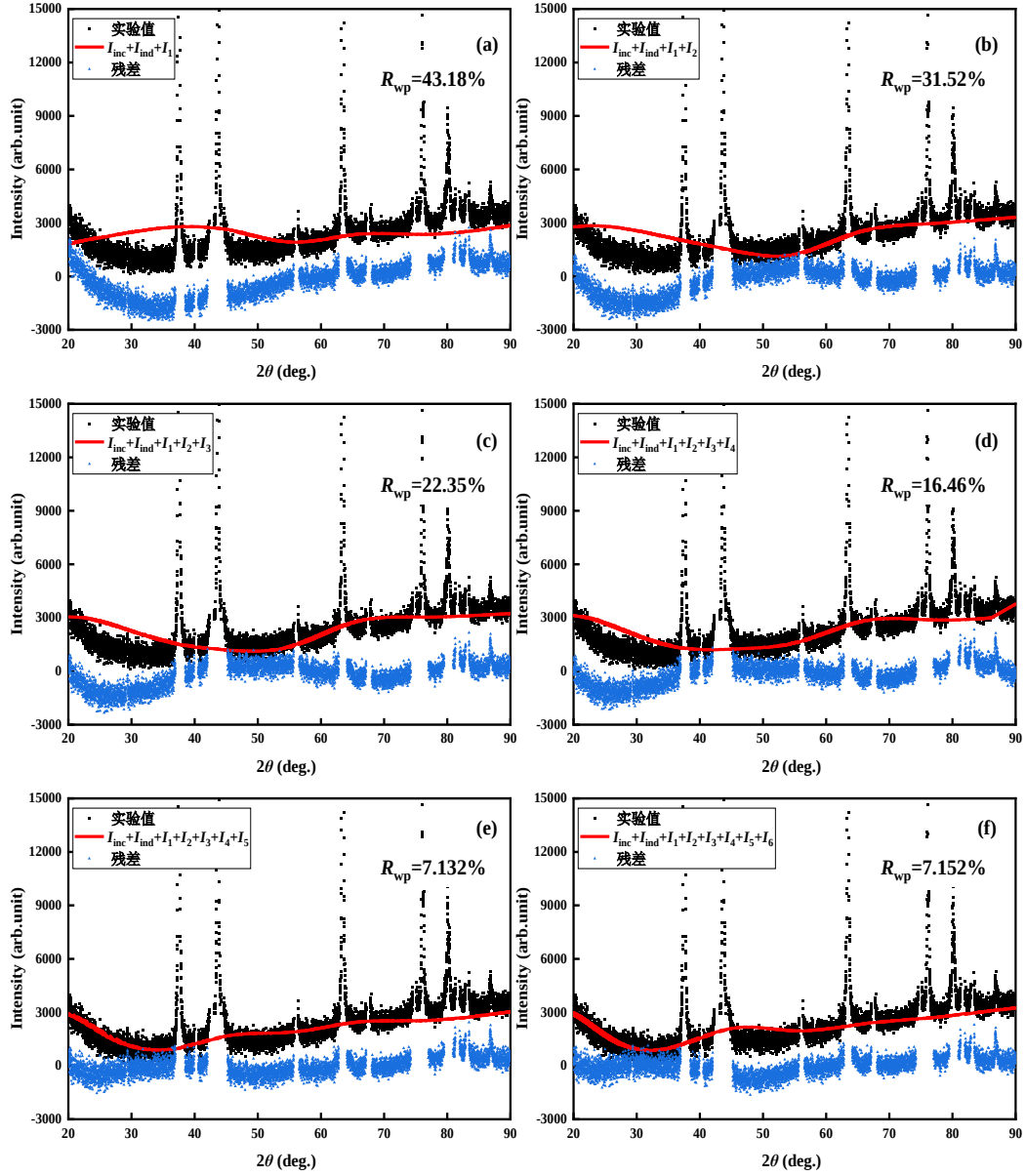


图 4 热漫散射强度计算值与实验值拟合图谱(a)最近邻原子；(b)1-2 近邻原子；(c)第 1-3 近邻原子；(d)第 1-4 近邻原子；(e)第 1-5 近邻原子；(f)第 1-6 近邻原子

Fig.4 Comparison of theoretical and experimental TDS intensities by curve fitting at 25 °C. (a) The nearest neighbor atom; (b) the 1-2 nearest neighbor atomic; (c) the 1-3 nearest neighbor atomic; (d) the 1-4nearest neighbor atomic; (e) the 1-5 nearest neighbor atom; (f) the 1-6 nearest neighbor atom.

将第 1-6 近邻原子间距代入式(8)，逐项计算相应的热漫散射强度，将其与 X 射线衍射实验图进行拟合，图中黑色点线表示实验值，红色实线表示计算值，蓝色点线表示热漫散射强度的实验值和理论值的差。结果如图 4(a)-(f)所示。图 4(a)中，计算值在 20° - 50° 范围内高于实验值，在 65° - 85° 范围内低于实验值。图 4(b)-(d)中，计算值在 20° - 40° 范围内高于实验值，在 45° - 60° 范围内低于实验值，之后在 65° - 90° 范围内又高于实验值。图 4(f)中，计算值在 40° - 54° 范围内略高于实验值，且在 60° 范围内理论曲线呈平直状，无明显波动形状。图 4(e)中热漫散射波动形态十分明显，并且计算值与实验数据拟合吻合度较高。因为衍射峰位的热漫散射强度大小无法准确估算，因此衍射峰位的残差没进行计算，导致蓝色残差图中留下波动形态。另外，热漫散射强度的实验值（黑色）和理论值（红色）的拟合度的程度采用 Rietveld 精修方法的判别因子 $R_{WP}^{[25]}$ 进行了计算，结果图 4(e)的值为 7.132%，相比其它几张图的值最小，说明拟合度最好。因此，远距离原子即第 5 近邻相关效应贡献的强度不可忽略。

对比第 1-6 各近邻原子相关效应贡献的热漫散射计算强度，如图 5 所示。其中，振幅最大的是第 2 近邻(Cr-Cr) 原子相关效应产生的强度(红色)，随后是最近邻 (Cr-N) 原子相关效应贡献的强度（黑色），之后是第 5 近邻(Cr-N)原子相关效应贡献的强度(青色)。这表明在通常情况下只考虑最近邻和次近邻原子相关效应，忽略其它近邻原子相关效应是可行的^[11]。但对 CrN 材料，必须考虑第 5 近邻原子间热振动相关效应。第 5 近邻原子间的配位数最大，有 24 个，配位数越大，该层内原子与近邻原子之间的相互作用连接更为密集，促使原子在热振动中表现出更显著的集体协同运动，进而使特定波矢的声子模式被强烈激发，最终影响热漫散射强度的整体轮廓与波动形状。

对比热漫散射各项强度，如图 6 所示。其中，Cr 原子独立振动产生的强度振幅最大，波峰和波谷位置对应最良好的是第 5 近邻原子间热振动相关效应产生的强度。因此，热漫散射的强度主要来源于 Cr 原子独立振动，对其波动形状有显著影响的是第 5 近邻原子间热振动相关效应贡献的强度。

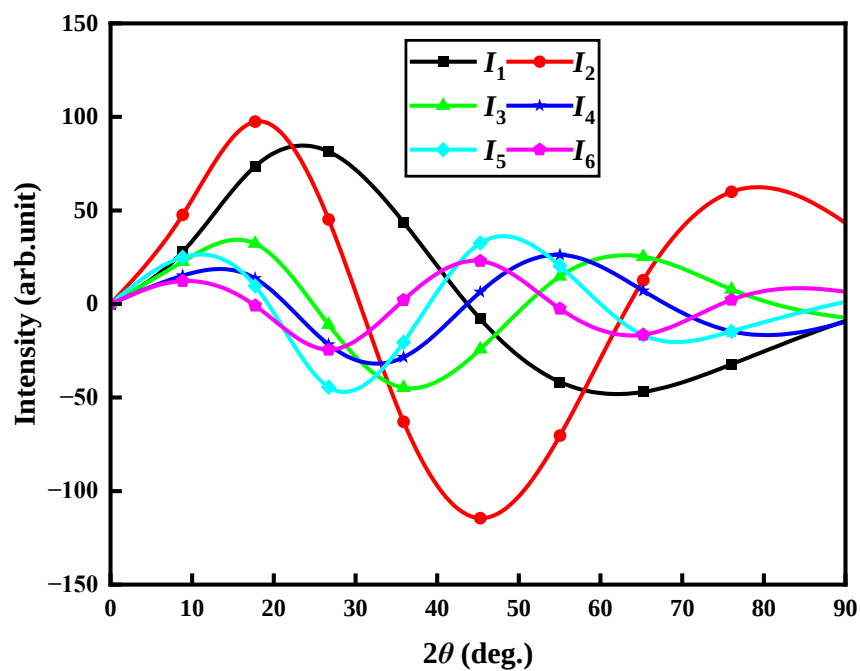


图 5 各近邻原子相关效应产生的热漫散射计算强度

Fig.5 TDS intensity derived from nearest-neighbor atomic interactions

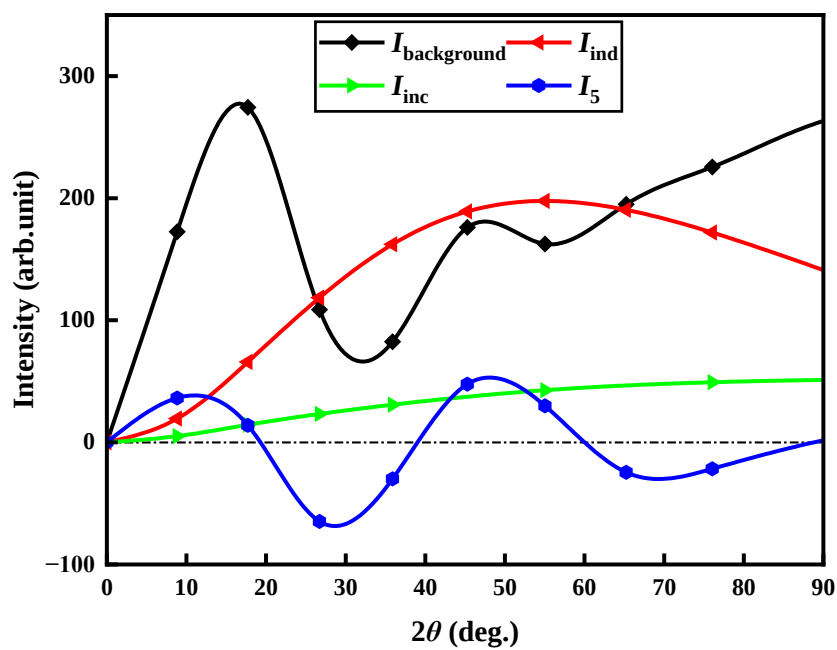
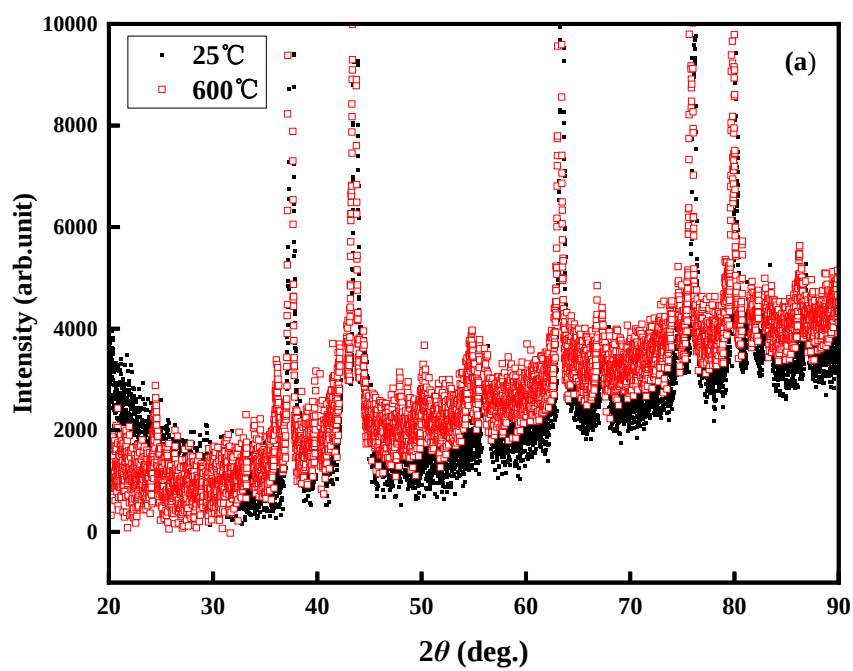


图 6 热漫散射各项强度

Fig.6 Individual component intensities of TDS



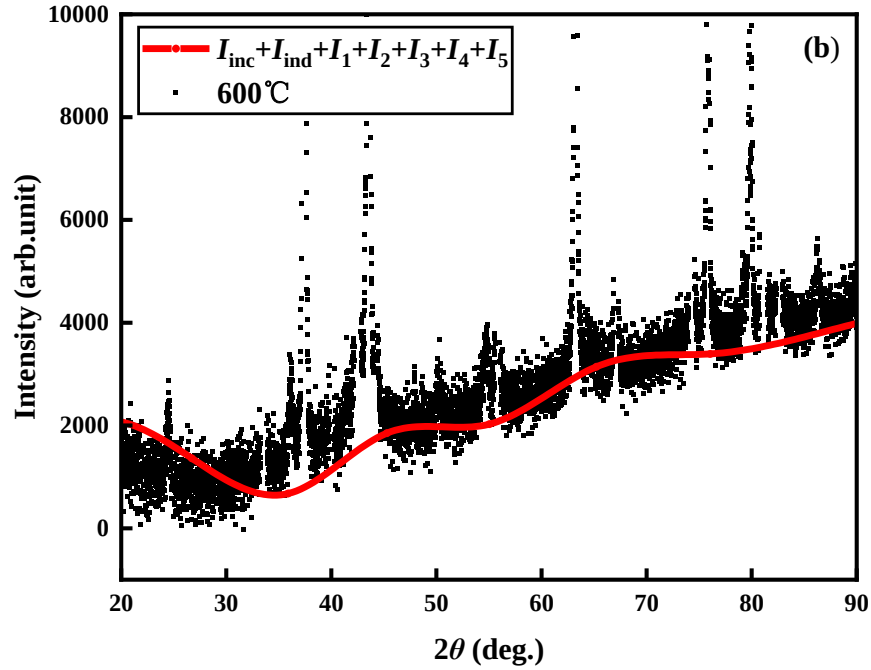


图 7 (a) 25℃与 600℃热漫散射强度实验值对比 (b) 600℃下 CrN 第 1-5 近邻原子产生的热漫散射强度理论值与实验值拟合图

Fig.8 (a) Comparison of Experimental TDS intensities at 25 °C and 600 °C; (b) curve fitting of theoretical and experimental TDS intensities derived from the 1st to 5th nearest neighbors in CrN at 600 °C

基于 25 °C 的结果，分析 600 °C 热漫散射强度。对比两温度下的热漫散射强度实验值，红色点线表示 600 °C 下的热漫散射强度，黑色点线表示 25 °C 下的热漫散射强度，如 7(a)所示。发现随着温度升高，热漫散射强度显著增强，但其波动形态几乎没有发生明显变化。这是由于温度升高，原子热振动加剧，直接导致原子热振动各向同性温度因子 B 值增大，最终体现为热漫散射强度整体增强。利用式(8)计算出含有第 1-5 近邻原子相关效应产生的热漫散射强度(红色实线)，并与实验值(黑色点线)进行拟合，结果如图 7(b)所示。观察发现，在 600 °C 下，对热漫散射强度波动形态起显著影响的因素仍为第 5 近邻原子间相关效应。

表 2 25℃下 CrN 各近邻原子相关效应值 μ

Table.2 Inter-atomic correlation effect values (μ) for various atomic neighbors in CrN at 25 °C.

	r (Å)	Z	μ
Cr-N	2.0687	6	0.71
Cr-Cr	2.9256	12	0.56
Cr-N	3.5831	8	0.49
Cr-Cr	4.1374	6	0.41
Cr-N	4.6275	24	0.32
N-Cr	2.0687	6	0.71
N-N	2.9256	12	0.56
N-Cr	3.5831	8	0.49
N-N	4.1374	6	0.41
N-Cr	4.6275	24	0.32

表 3 600℃下 CrN 各近邻原子相关效应值 μ

Table.3 Inter-atomic correlation effect values (μ) for various atomic neighbors in CrN at 600°C.

	r /Å	Z	μ
Cr-N	2.0732	6	0.71
Cr-Cr	2.9320	12	0.55
Cr-N	3.5910	8	0.48
Cr-Cr	4.1465	6	0.40
Cr-N	4.6359	24	0.31
N-Cr	2.0732	6	0.71
N-N	2.9320	12	0.55
N-Cr	3.5910	8	0.48
N-N	4.1465	6	0.40
N-Cr	4.6359	24	0.31

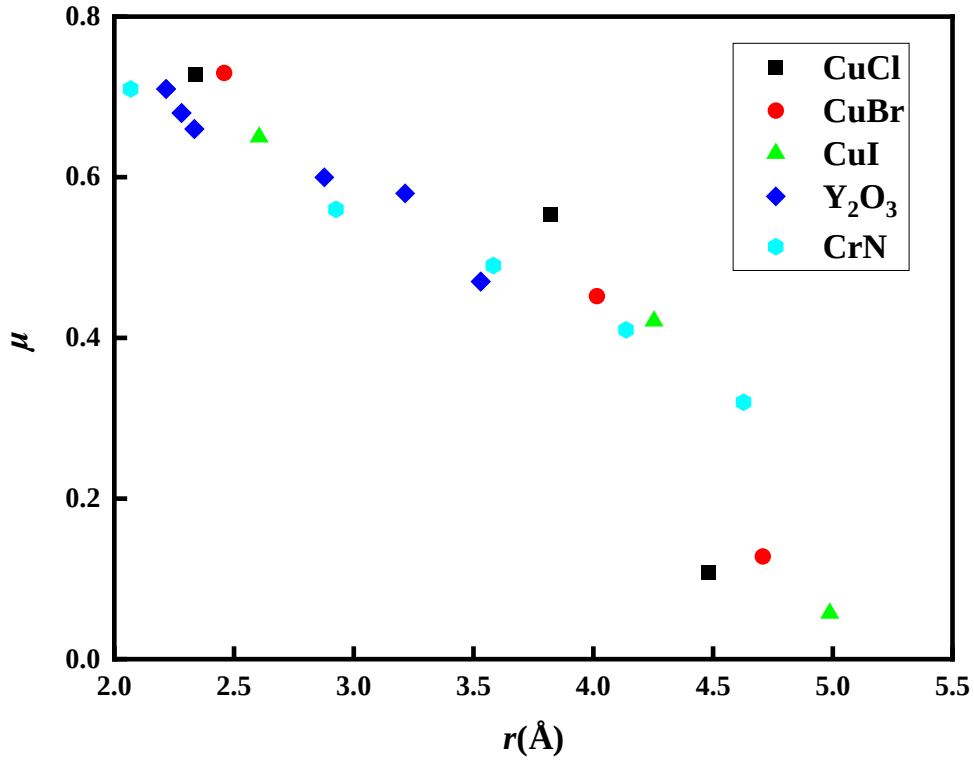


图 8 原子间相关效应值 μ 与原子间距离 r 的关系

Fig.8 Dependence of inter-atomic correlation effect values (μ) and the inter-atomic distance(r)

进而拟合出两温度下第 1-5 各近邻原子间相关效应值 μ 。比较 25 °C 与 600 °C 下热漫散射强度实验值与计算值拟合结果，发现在 25 °C 至 600 °C 的温度内，原子热振动相关效应值 μ 未发生显著变化，具体数值如表 2 和表 3 所示。表中 r 表示原子间距离， Z 表示配位数， μ 表示原子间相关效应值。将结果与文献^{[12][19]}中已经发表的几种材料相比， μ 随 r 的变化趋势基本一致，如图 8 所示，进一步验证了结论的可靠性。

3.2 原子间力常数

根据方程式(11)⁰可知，力常数 α 和原子间相关效应值 μ 有直接关系，而力常数是影响晶格振动、声子谱的声学频率和光学频率的重要物理量，所以研究原子间相关效应对后续计算声子色散关系是非常有必要的。

将 25 °C 下的原子间相关效应值 μ 和原子热振动各向同性温度因子 B 值代入原子间力常数公式(11)中

$$\alpha = \frac{8\pi^2 kT \mu_{ss'}}{3(B_s + B_{s'})(1 - \mu_{ss'})} \quad (11)$$

计算得出各近邻原子间力常数 α ，如表 4 所示。其中 k 为波尔兹曼常量。25°C 下原子热振动各向同性温度因子值为 $B_{Cr}=0.576 \text{ \AA}^2$ ， $B_N=1.674 \text{ \AA}^2$ 。观察发现，原子间力常数 α 总体呈下降趋势，但第 2 近邻原子 Cr-Cr 间力常数大于第 1 近邻原子 Cr-N 间力常数，小于第 3 近邻原子 N-Cr 间力常数；第 4 近邻原子 Cr-Cr 间力常数大于第 3 近邻原子 Cr-N 间力常数，小于第 5 近邻原子 N-Cr 间力常数。这说明原子间力常数不仅与原子间距离有关，还与原子种类有关。不同的原子组合会形成不同类型的化学键，这些化学键在键能、键长及方向性等参数上各不相同，故不同化学键所对应的力常数亦存在显著区别。

表 4 25°C 下 CrN 各近邻原子相关效应值 μ 和原子间力常数 α

Table.4 The nearest-neighbor correlation effect values (μ) and interatomic force constant (α) for CrN at 25°C.

	$r(\text{\AA})$	μ	$\alpha(\text{eV/\AA}^2)$
Cr-N	2.0687	0.71	0.745
Cr-Cr	2.9256	0.56	0.788
Cr-N	3.5831	0.49	0.292
Cr-Cr	4.1374	0.41	0.430
Cr-N	4.6275	0.32	0.143
N-Cr	2.0687	0.71	0.745
N-N	2.9256	0.56	0.257
N-Cr	3.5831	0.49	0.292
N-N	4.1374	0.41	0.140

N-Cr	4.6275	0.32	0.143
------	--------	------	-------

式(11)是基于中心力近似推导出的力常数计算公式。600 °C 已接近 CrN 的分解特征温度，原子热振动幅度显著增大，需考虑高阶非谐项的作用，故中心力近似和简谐近似不再适用。因此，在高温条件下，需引入非简谐修正或采用更精确的势函数以及温度依赖的力常数计算方法。

4 结 论

CrN 粉末在 25 °C-600 °C 温度范围内，晶体结构没有发生改变，属立方晶系，空间群为 Fm-3m(No.225)。基于在 25 °C 和 600 °C 温度下的 X 衍射实验，对 CrN 的热漫散射强度进行系统分析。结果表明，其热漫散射强度主要来源于 Cr 原子独立振动，这是由于 Cr 原子的原子序数大于 N 原子，原子序数越大，原子中核外电子数越多，散射 X 射线的能力越强。而对其热漫散射强波动形态有显著贡献的则是第 5 近邻原子间 Cr-N 的相关效应，这是由于第 5 近邻原子的配位数最大，为 24 个原子。之后通过拟合法计算，得出 25 °C 下最近邻原子至第 5 近邻原子间相关效应值 μ 依次为 0.71, 0.56, 0.49, 0.41, 0.32。在此基础上，分析 600 °C 下 CrN 热漫散射强度，发现随着温度升高，热漫散射强度显著增强，其原因是原子热振动的增大，但其波动形态没有发生明显变化，原子间相关效应值无变化。推导出了 25 °C 下的最近邻原子至第 5 近邻原子间力常数 α 为 0.745、0.788、0.292、0.430 和 0.143 eV/Å²，表明原子间力常数不仅与原子间距离有关，还与原子种类有关。这些结果在模拟计算晶体色散关系和比热时提供了可靠参数，也是研究晶体的宏观热学性质和电光学性质的重要理论基础。

参 考 文 献

- [1] Zieschang A-M, Bocarsly J D, Dürschnabel M, Kleebe H-J, Seshadri R, Albert B 2018 *Chem. Mater.* **30** 1610
- [2] Li X Q, Wang K M, Gao S S, Huan W L, Jia H B 2014 *Mater. Sci. Forum* **809–810** 74
- [3] Yao Y, Feng Q, Zhu S, Li J, Yao Y, Wang Y, Wang Q, Gu M, Wang H, Li H, Yuan X, Shao M 2019 *Small Methods* **3** 1800324
- [4] Laxane R B, Bhide R S, Patil A S, Sane S G 2006 *Surf. Eng.* **22** 78
- [5] Zhu H Y, Li Y 2011 *Modular Machine Tool & Automatic Manufacturing Technique* 99 (in Chinese) [朱红雨, 李迎 2011 组合机床与自动化加工技术 99]
- [6] Decho H, Stock H-R, Winkelmann C, Lang W 2013 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **24** 2197
- [7] Shi J, Jiang B, Li C, Yan F, Wang D, Yang C, Wang X, Liu Z 2021 *Surf. Coat. Technol.* **405** 126535
- [8] Haye E, Deschamps F, Caldarella G, Piedboeuf M-L, Lafort A, Cornil H, Colomer J-F, Pireaux J-J, Job N 2020 *Int. J. Hydrog. Energy* **45** 15358
- [9] Rajabi T, Atapour M, Elmkhah H, Nahvi S M 2022 *Thin Solid Films* **753** 139288
- [10] Radoń-Kobus K, Madej M 2025 *Coatings* **15** 1496
- [11] Sakuma T 1992 *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 4041
- [12] Sakuma T, Shimoyama T, Basar K, Xianglian, Takahashi H, Arai M, Ishii Y 2005 *Solid State Ion.* **176** 2689
- [13] Basar K, Siagian S, Xianglian, Sakuma T, Takahashi H, Igawa N 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **600** 237
- [14] Xianglian, Sakuma T, Basar K, Takahashi H 2010 *J. Therm. Anal. Calorim.* **99** 65
- [15] Xianglian, Sakuma T, Mohapatra S R, Uehara H, Takahashi H, Kamishima O, Igawa N 2012 *Mol. Simul.* **38** 448
- [16] Xianglian, Zhao M L, Sakuma T, Igawa N 2015 *J. At. Mol. Phys.* **32** 499 (in Chinese) [香莲, 赵敏兰, 佐久间隆, 井川直樹 2015 原子与分子物理学报 **32** 499]
- [17] Xianglian, Zhao M L, Li P F, Sakuma T 2015 *J. Inner Mongolia Minzu Univ. (Nat. Sci.)* **30**

- 185 (in Chinese) [香莲, 赵敏兰, 李培芳, 佐久间隆 2015 内蒙古民族大学学报 (自然科学版) **30** 185]
- [18] Guo T T, Xianglian, Peng F, Bao W X 2017 *Low Temperature Physical Letters*. **39** 5 (in Chinese) [郭田田, 香莲, 彭飞, 包文秀 2017 低温物理学报 **39** 5]
- [19] Guo T T, Xianglian, Bao W X, Bao G Z 2018 *J. Light Scatter*. 30 182 (in Chinese) [郭田田, 香莲, 包文秀, 包桂芝 2018 光散射学报 **30** 182]
- [20] Wang D D, Liu Z P, Xianglian 2021 *J. Synthetic Crystals*. **50** 1422 (in Chinese) [王丹丹, 刘泽朋, 香莲 2021 人工晶体学报 **50** 1422]
- [21] Liu Z P, Wang R G, Xianglian, Bao G Z 2023 *J. Inner Mongolia Minzu Univ. (Nat. Sci.)* **38** 199 (in Chinese) [刘泽朋, 王瑞刚, 香莲, 包桂芝 2023 内蒙古民族大学学报 (自然科学版) **38** 199]
- [22] Wang R G, Liu Z P, Xianglian, Sun Y 2024 *Acta Physica Sinica* **73** (in Chinese) [王瑞刚, 刘泽朋, 香莲, 孙勇 2024 物理学报 **73**]
- [23] Wang R G, Liu Z P, Xianglian, Sun Y, Xia W 2024 *Phys. Status Solidi B* **261** 2300195
- [24] Welberry T R 2021 *International Tables for Crystallography: Mathematical, Physical and Chemical Tables* (2nd ed., C) (Chester, England: International Union of Crystallography)
- [25] Ma L D 2004 *Modern X-ray Polycrystalline Diffraction*, 1st Edition, (Beijing: Chemical Industry Press) PP 400-402 (in Chinese) [马礼敦, 2004 近代 X 射线多晶体衍射, 第 1 版, (北京: 化学工业出版社) 第 400-402 页]
- [26] Makhsun, Hashimoto T, Sakuma T, Takahashi H, Kamishima O, Igawa N, Danilkin S A 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 074602

Interatomic Thermal Vibration Correlation Effect of CrN at Different Temperatures*

Xianglian^{1)†} Cheng Jia-Ling¹⁾ Wang Rui-Gang²⁾ Sun Yong¹⁾ Liang Zhi-Hui¹⁾ Bao Gui-Zhi¹⁾ Sachu Ronggui¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Minzu University, Tongliao, Inner Mongolia 028043, China)

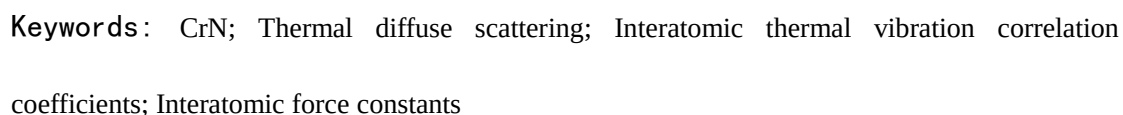
2) (Naiman Banner No. 1 Middle School, Tongliao, Inner Mongolia 028300, China)

Abstract

When analyzing the crystal structure through diffraction experiments, the thermal diffuse scattering intensity is often deducted as the background. However, when studying the thermal properties of materials, this part of strength can not be ignored. It contains important information of atomic thermal vibration and lattice dynamics. Chromium nitride (CrN) material, a material possessing distinctive physicochemical properties, has garnered considerable attention in recent years, accompanied by a continuous stream of theoretical and experimental investigations. X-ray diffraction (XRD) experiments were performed on CrN powders at 25°C and 600°C, and the TDS intensity was found to display remarkable oscillatory features. Through fitting theoretical predictions to experimental data, it is revealed that the TDS intensity of CrN is predominantly contributed by the independent thermal vibrations of Cr atoms. The significant contribution to its wave shape is that thermal

vibration correlation effect for the 5th nearest-neighbor atomic.

At 25°C, the interatomic thermal vibration correlation coefficients μ for the 1st to 5th nearest-neighbor atomic pairs are determined to be 0.71, 0.56, 0.49, 0.41 and 0.32, respectively. The interatomic force constants α are calculated to be 0.745, 0.788, 0.292, 0.430 and 0.143 eV/Å², which show an overall decreasing trend with increasing interatomic distance r and are also dependent on the atomic species. In addition, the TDS intensity of CrN increases significantly at 600°C, because the increased temperature leads to enhanced atomic thermal vibration. It is worth noting that the correlation coefficient μ of thermal vibration between atoms remains almost unchanged relative to their values at 25°C. These findings provide necessary quantitative parameters for studying the thermodynamic properties of materials, and lay a solid foundation for the subsequent calculation of the relationship between specific heat capacity and phonon dispersion.



The first author.E-mail:nmmdxl@163.com