

IVB 族过渡金属氮化物弹性与光学性质研究*

王璿 李春梅 敖靖 李凤 陈志谦†

(西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715)

(2012年11月14日收到; 2012年12月10日收到修改稿)

基于密度泛函理论平面波方法研究了 IVB 族过渡金属氮化物 TiN, ZrN, HfN 的电子结构、弹性性质和光学性质. 研究表明, IVB 族过渡金属氮化物晶格的电子结构分别体现了共价性、离子性和金属性, 且基态下体系呈金属性. 各晶格在坐标基矢方向上的杨氏模量的数值与体对角线方向上的差距明显, 体现出典型的弹性性质各向异性, 这导致了实验研究在制备其薄膜时不可避免地产生晶格畸变与微裂纹. 伴随着态密度中隙隙的红移, TiN, ZrN, HfN 的金属性依次增强, 使得材料在力学性能方面脆性减弱, 单晶的各向异性程度提升, 以及光学性质方面电子跃迁机理由带内跃迁到带间跃迁转变所需入射光子能量的蓝移和光谱选择性能的下降. 因此, 通过降低 IVB 族过渡金属氮化物中自由电子的组分以加强材料的共价性, 有利于提高材料弹性性质的各向同性, 改善材料的光谱选择性能.

关键词: 第一性原理, 弹性性质, 光学性质

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 62.20.D-, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.62.087102

1 引言

IVB 族过渡金属氮化物 TiN, ZrN, HfN 是一组具有特殊性能的陶瓷材料, 既继承了过渡金属优异的导电导热性能, 又具有高熔点、高硬度和耐腐蚀性能等共价化合物特性, 其光学性能更兼具金属与介电性, 因此引起人们长期而广泛的关注^[1-8]. 在工业应用领域, IVB 族过渡金属氮化物多作为切割材料、超耐磨材料、太阳能选择性吸收材料等, 并在基础研究和技術研究中占有重要的地位. 围绕其展开的研究主要集中在力学^[1-5]和光学领域^[6-8].

在力学研究领域, 弹性模量一直是科学家关注的焦点. IVB 族过渡金属氮化物具有优异的杨氏模量和较高的硬度. 但由于 TiN, ZrN, HfN 的熔点较高, 制备块体材料的难度较大, 研究工作多通过制备其薄膜进行. 而薄膜的衬底、厚度和制备工艺均会对材料的力学性能产生不可忽略的影响, 因而目前对这两组数据的报道仍存在较大的差异. 在 Zhang 和 He^[1]的报道中提到, 对 TiN 材料杨氏模量的报道多为 250 或 640 GPa 左右. 而不同作

者对 HfN 材料硬度的报道则多集中在 16—60 GPa 之间^[2-5]. 光学性质的研究同样受到了上述因素的影响, Valkonen^[6]等制备了 5—80 nm 厚度的 TiN 涂层, 并研究了厚度对 TiN 涂层光学常量的影响. Karlsson^[7]与 Strømme 等^[8]分别通过化学气相沉积法和直流反应磁控溅射法制备并研究了 HfN 的光学常数, 实验结果存在明显差异. 通过分析上述文献得知, 材料在制备薄膜的沉积过程中所产生的内应力将影响晶格结构和排布, 引发各向异性的晶格畸变, 进而导致了材料各物理性能测量数据的较大差异. 另外到目前为止, 对于 IVB 族过渡金属氮化物在力学方面所体现的弹性各向异性和光学方面的光谱选择性能的研究结果仍存在不确定性, 缺乏系统的研究. 因此, 分别以 TiN, ZrN, HfN 晶体结构为研究对象, 计算其单晶条件下的弹性常数和光学常数, 对于系统地揭示 IVB 族过渡金属氮化物力学与光学性质有着重要的意义.

本文通过第一性原理的方法, 计算得到了 TiN, ZrN 和 HfN 的弹性常数和光学常数, 并分别在此基础上具体研究了材料的弹性各向异性和光谱选

* 国家自然科学基金(批准号: 51171156)和重庆市攻关项目(批准号: cstc2011jjys0004)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chen_zq@swu.edu.cn

择性能. 同时以能带的变化作参考, 系统地阐述了 IVB 族过渡金属氮化物力学与光学性质及变化规律, 为实验研究提供了可靠的理论指导.

2 计算参数与理论

2.1 计算参数

利用基于密度泛函理论 (DFT)^[9] 的第一性原理计算方法, 由 CASTEP^[10] 程序计算完成. 计算过程中采用周期性边界条件, 电子间交换关联能分别选用了局域密度近似 (LDA) 下的 CA-PZ 方法^[11] 和广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法^[12], 晶体波函数由平面波基组展开, 并由超软赝势 (USPP)^[13] 来实现离子实与价电子间的相互作用势, 原子赝势计算考虑的外层电子组态为: N 为 $2s^2 2p^3$, Ti 为 $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Zr 为 $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, Hf 为 $5d^2 6s^2$. 波矢 K 空间中, 平面波截断能为 450 eV, 布里渊区积分计算为 $10 \times 10 \times 10$ 的 Monkors-Park^[14] 特殊 K 点对全布里渊区求和. 当系统总能量变化稳定在 5×10^{-6} eV 以内, 并使得优化后作用在晶胞中每个原子上的力小于 0.01 eV/Å, 晶胞剩余应力低于 0.02 GPa, 公差偏移小于 5×10^{-4} Å 时, 认为达到收敛. 结构优化计算所使用的晶格常数为实验值, 运用 BFGS 算法^[15-18] 先后对晶体模型结构及晶格原子的位置进行优化, 以找出能量最低的结构, 并在此基础上进一步计算其弹性性质, 电子结构和光学性质.

2.2 结构性质

通过对晶体结构各自由度上进行几何优化, 得到的晶格参数与实验值符合较好. 并在此基础上, 利用线性拟合应力应变的方法, 计算了各晶体基态下的弹性常数和弹性模量. 对于体弹模量和剪切模量的计算, 分别考虑了 Voigt^[19] 和 Reuss^[20] 模型.

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (2)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (3)$$

Hill^[21] 通过极值原理证明了 Voigt 和 Reuss 模型分别为弹性常数的上下限, 二者的算术平均值

VRH (Voigt-Reuss-Hill) 则与实验结果更为接近:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (4)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (5)$$

基于体弹模量和剪切模量的 Hill 值, 我们进一步计算得到了多晶体系下各材料的杨氏模量和泊松比:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (6)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (7)$$

2.3 光学性质

基态电子态波函数的含时微扰项描述了晶体中入射光子与电子的相互作用. 光子的电场扰动引发了电子占据态至非占据态之间的光学跃迁, 并在激发态产生光谱. 线性响应内的宏观光学响应函数通常由复介电函数描述, 表达式为^[22]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (8)$$

上述介电函数为复变函数, 可以通过计算电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁得到虚部, 再由虚部的 Kramers-Kronig 色散关系得到介电函数的实部^[22], 即

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (9)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (10)$$

m 为自由电子质量, e 为自由电子电量, ω 为入射光子频率, C 代表导带, V 代表价带, $E_C(K)$ 为导带上的本征能级, $E_V(K)$ 为价带上的本征能级, BZ 代表第一布里渊区, K 是倒格子, $|eM_{CV}(K)|$ 是动量跃迁矩阵元. 吸收系数、反射率、光电导率、损失函数等光学性质, 则由复介电函数的实部和虚部求得^[22]:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (11)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (12)$$

$$\sigma_1 = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{4\pi}, \quad (13)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]}. \quad (14)$$

3 计算结果与讨论

3.1 电子结构分析

TiN, ZrN, HfN 的能带结构, 态密度如图 1 所示, 红色虚线处为费米能级, 材料的性质主要由费米面附近电子的性质决定. 从图 1 可以看出, 三种氮化物均存在能带由价带穿过费米能级进入导带, 这说明在费米能级附近有自由电子的存在. 结合态密度分析可以得到, 这分别来自于 Ti 3d, Zr 4d, Hf 5d 态电子的贡献, 这决定了 TiN, ZrN, HfN 电传输性质及载流子类型, 说明这三种化合物都具有金属导电性质.

TiN, ZrN, HfN 总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS) 显示了能带结构中电子态的具体构成. 价带处能量最小的峰分别出现在 -15.44, -15.23 和

-16.12 eV 附近, 主要由 N 原子 2s 轨道电子构成, 并有来自金属原子 d 轨道电子的微小贡献. -9—-3 eV 能量范围内金属原子 d 轨道和 N 原子 2p 轨道之间存在强烈的轨道杂化, 分别对应了 Ti—N, Zr—N, Hf—N 键的共价性特征, 且金属原子 d 轨道态密度的贡献明显低于 N 原子 2p 轨道. 轨道杂化峰的展宽较窄, 电子态密度分布的局域性较强, 体现了各键合中具有一定的离子键特征. 态密度中的隙隙分别出现在 -2.47 eV (TiN), -2.83 eV (ZrN) 和 -3.10 eV (HfN) 附近. 隙隙右侧费米能级附近能量范围内的电子结构性质与左侧差异明显, 态密度主要来自于金属原子 d 轨道电子的贡献, 表现出材料的金属性. 综上所述, TiN, ZrN, HfN 晶体的电子结构分别具有共价性、离子性和金属性, 而复杂的电子结构预示了其力学与光学性能的多样性. 此外, 三种材料态密度的隙隙位置依次红移, 这说明在费米能级附近能量区域的电子态更多的受金属原子 d 轨道电子的主导, 体系的金属性 TiN → ZrN → HfN 依次增强.

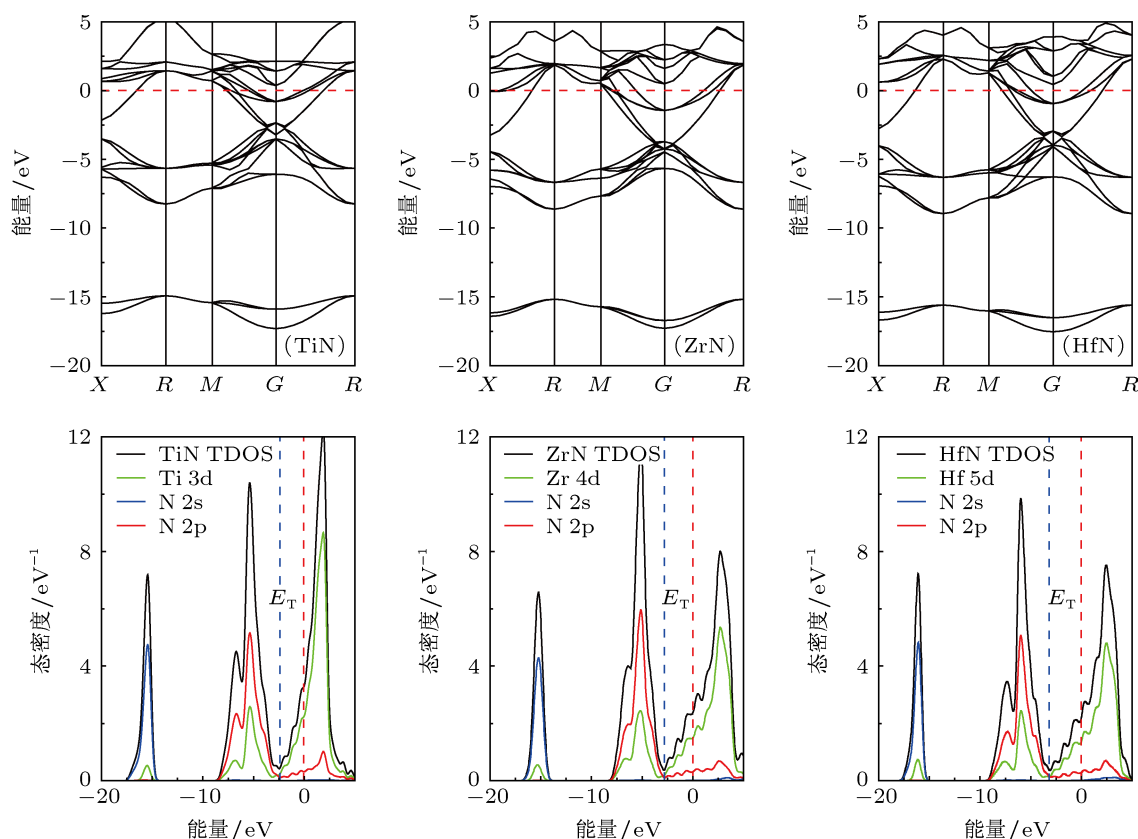


图 1 TiN, ZrN, HfN 的能带结构和态密度图 (E_T 为带间跃迁启动能量)

3.2 弹性性质分析

弹性常数表征了晶格在弹性限度内对外应力作用的反应. 表 1 列出了 TiN, ZrN, HfN 分别由 LDA 和 GGA 方法计算得到的晶格常数、弹性常数和弹性模量. 可以明显看出在一定程度上, LDA 计算低估了晶格常数, 高估了弹性常数; 而 GGA 计算则高估了晶格常数, 低估了弹性常数. 立方晶系存在 3 个独立的弹性常数, 分别是 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} , 其力学稳定性判据为 [23]

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \\ C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \end{aligned} \quad (15)$$

表 1 中所列出的弹性常数均满足这一判据, 说明三种氮化物结构是力学稳定的. 体弹模量 B , 剪切模量 G 由 VRH 方法计算得到. $E[100]$, $E[110]$ 和 $E[111]$ 为单晶化合物在 $[100]$, $[110]$ 和 $[111]$ 方向的杨氏模量, 它们可由 Castep 直接计算出来. 多晶体系下的杨氏模量 E 和泊松比 ν 分别为 (6) 和 (7) 式的计算结果. TiN, ZrN, HfN 的泊松比 ν 数值依次增大, 说明材料的不可压缩性呈增大趋势. 根据 Pugh 判据 [24], $G/B > 0.5$ 的材料整体显脆性; $G/B < 0.5$ 的材料整体显韧性. 可以看出, 三种氮化物皆为脆性材料, 泊松比 ν 和 G/B 的数值变化同时说明伴随 TiN, ZrN, HfN 的金属性依次提高, 脆性减弱的同时不可压缩性增大.

表 1 TiN, ZrN 和 HfN 晶格常数, 弹性常数 C_{ij} , 体弹模量 B , 剪切模量 G , G/B , Zener 因子 A , 多晶杨氏模量 E 和泊松比 ν

方法	TiN			ZrN			HfN		
	LDA	GGA	实验	LDA	GGA	实验	LDA	GGA	实验
$a, b, c/\text{\AA}$	4.175	4.249	4.238 ^a	4.522	4.591	4.585 ^b	4.574	4.645	4.682 ^c
C_{11}/GPa	670.58	559.83	625 ^a	633.37	542.42	611 ^b	709.54	602.93	694 ^c
C_{12}/GPa	143.55	131.10	165 ^a	107.53	102.40	117 ^b	116.60	109.27	115 ^c
C_{44}/GPa	180.00	167.19	163 ^a	129.56	120.80	129 ^b	103.86	92.26	134 ^c
B/GPa	319.22	274.01	325 ^a	282.81	249.08	215 ^b	314.25	273.82	306 ^c
G_V/GPa	213.41	186.06		182.90	160.48		180.90	154.09	
G_R/GPa	206.13	183.33		162.54	147.38		140.33	123.10	
G/GPa	209.77	184.70	192 ^a	172.72	153.93	157 ^b	160.61	138.59	202 ^c
G/B	0.657	0.674		0.611	0.618		0.511	0.506	
A	0.683	0.780		0.493	0.549		0.350	0.374	
$E[100]/\text{GPa}$	619.96	510.07		602.16	509.89		676.64	560.13	
$E[110]/\text{GPa}$	487.05	436.77		378.86	345.49		328.76	305.98	
$E[111]/\text{GPa}$	462.27	421.62		346.72	319.72		291.31	274.81	
E/GPa	516.23	452.43	509 ^a	430.52	382.91	380 ^b	411.69	355.75	387 ^c
ν	0.230	0.225		0.246	0.244		0.282	0.283	

注: a, [25—27]; b, [5, 28, 29]; c, [5, 29, 30]

材料的力学性质研究通常要考虑微裂纹和晶格畸变对其力学性能的影响, 而弹性性质的各向异性通常是二者产生的必要条件. 因而对弹性性质的各向异性研究对于提高材料的力学耐久性有着重要意义. NaCl 型面心立方结构中, 原子间的键合呈立方排布, 具有高度的方向性. 由此可以推测, 晶体在坐标基矢, 面对角线和体对角线晶向上的弹性性质将存在较大差距. 为了定量地研究单晶的各向异性, 我们计算了描述立方相晶体单晶弹性各项异性

的 Zener 因子 [31]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}, \quad (16)$$

此公式中, C_{44} 表现了晶格对于 (100) 面上沿 $[010]$ 晶向剪切应变的抵抗能力, $(C_{11} - C_{12})/2$ 则表现了晶格抵抗作用于 (110) 面上沿 $[1\bar{1}0]$ 晶向剪切应变的能力, $A = 1$ 即说明单晶弹性性质呈各向同性. 我们分别计算了 TiN, ZrN 和 HfN 的 Zener 因子, 列于表 1 中. 计算结果显示, TiN, ZrN, HfN 单晶的 Zener

因子 A 均小于 1, 弹性性质呈现各向异性. 为了仔细观察单晶体杨氏模量随各方向变化的情况, 图 2 给出了 TiN, ZrN, HfN 杨氏模量的三维立体图, 其计算公式如下^[32]:

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2\left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}\right) \times (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2), \quad (17)$$

式中 s_{ij} 为弹性柔顺系数, l_1, l_2 和 l_3 为方向余弦. 注意通常立方相晶体的杨氏模量并不是各向同性的, 各方向上杨氏模量的大小依赖于 $(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$. 它在 [100] 方向的值为零, 而在 [111] 方向有最大值 (1/3). 因此, 如果 $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$ 为正, 则单晶体的杨氏模量在 [111] 方向有最大值而在 [100] 方向有最小值; 如果 $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2) = 0$, 该单晶体是弹性各向同性的; 如果 $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$ 为负, 则在 [100] 方向出现最大值, 而在 [111] 方向出现最小值. 从图 2 可以看出, 坐标基矢方向上的杨氏模量

的数值与体对角线方向上的差距明显, 其中 HfN 的 $E_{[100]}$ 约为 $E_{[111]}$ 的两倍多. 这说明三种单晶材料的杨氏模量存在典型的各向异性, 且伴随体系金属性的提高, 各向异性的程度增加. 因而材料的微裂纹以及在沉积过程中的晶格畸变在 [111] 方向出现的概率最大.

硬度表征了材料抵抗弹性变形, 塑性变形或破坏的能力. 基于第一性原理计算键布局数, 分析单位体积内键的强度, 可以准确预测材料的硬度^[33]

$$H_V = APv_b^{-\frac{5}{3}}, \quad (18)$$

式中, A 为相对于金刚石硬度的比例系数, P 为键布局数, v_b 为键体积. 关于硬度计算的相关数据于表 2 中给出. 表 2 的数据表明, Ti—N, Zr—N, Hf—N 键布局数差异不大, 而 TiN 的较高硬度恰说明其单位体积内键合强度更为优异.

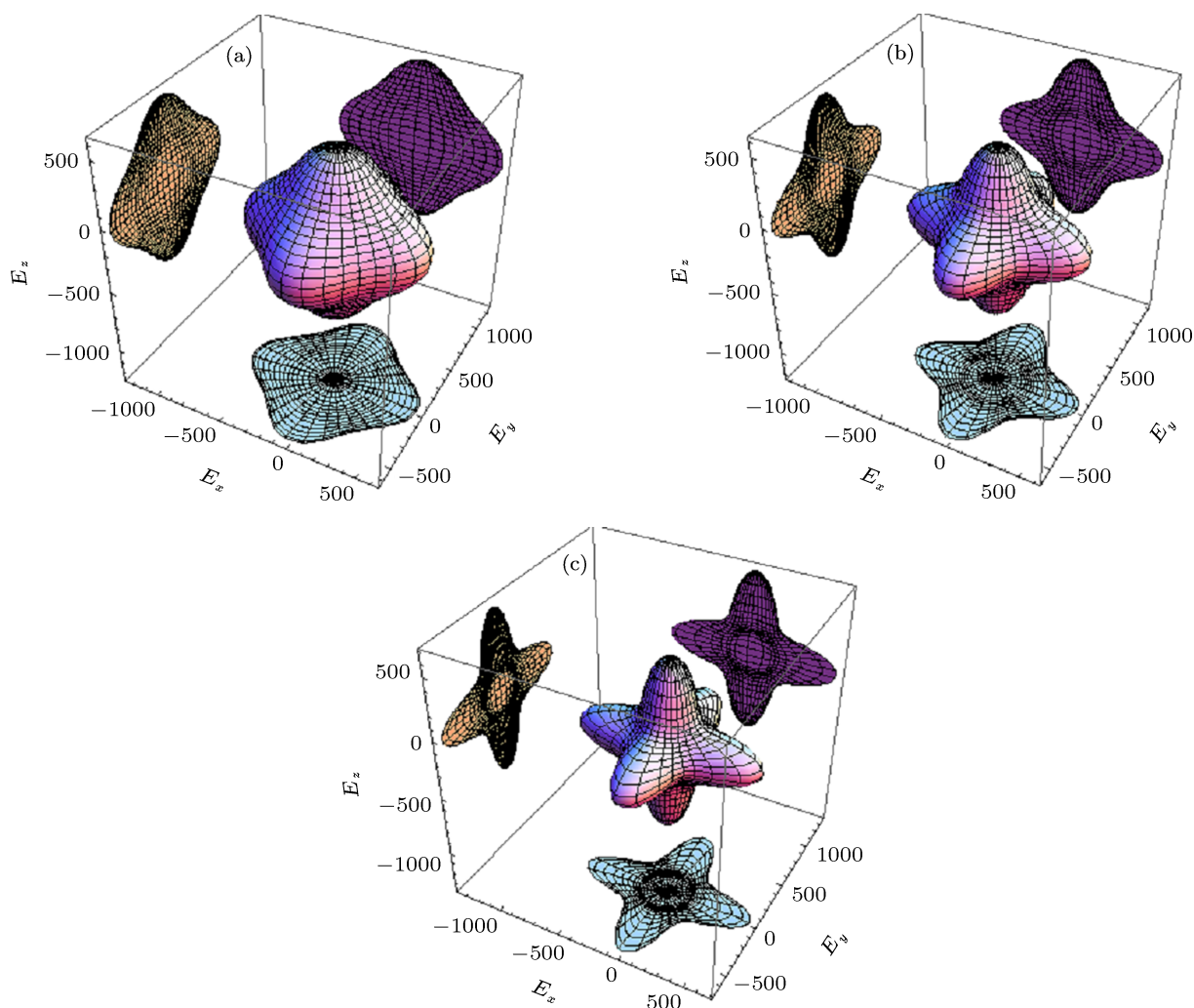


图 2 TiN, ZrN, HfN 杨氏模量三维曲线, 计算的势函数为 LDACA-PZ (a) TiN; (b) ZrN; (c) HfN

表 2 TiN, ZrN 和 HfN 中共价键长 L , 布居数 P , 键体积 V_b , 硬度 H_V

	键	方法	$L/\text{\AA}$	P	$v_b/\text{\AA}^3$	H_V/GPa	$H_V^{\text{Exp}}/\text{GPa}$
TiN	Ti—N	LDA	2.08740	0.69	6.06333	25.33	24.5 ^d
		GGA	2.12446	0.70	6.39250	23.53	
ZrN	Zr—N	LDA	2.26080	0.60	7.70333	14.78	13.4 ^e
		GGA	2.29534	0.62	8.06250	14.15	
HfN	Hf—N	LDA	2.28698	0.71	7.97417	16.51	16.0 ^f
		GGA	2.32260	0.71	8.35250	15.28	

注: d, [34]; e, [35]; f, [2]

3.3 光学性质分析

复介电函数如图 3 所示, 反映了介电函数与能带结构之间的关系, 是描述固体的宏观光学响应函数. 故而在光学性质方面的研究, 我们主要通过复介电函数进行分析. 结合费米能级附近的电子结构, 金属原子 d 轨道自由电子具有主导作用, 体现了材料的金属性. 这对应着复介电函数曲线在低能量区域的走势——虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 在 0 eV 处具有较大的正值, 实部 $\epsilon_1(\omega)$ 则具有较大的负值, 而且二者的绝对值在之后的一个较小能量区间内迅速减小并趋近于 0 . 此曲线走势说明, 在低能量区间内, 金属原子 d 轨道自由电子存在明显的带内跃迁现象, 符合导体材料的德鲁德色散关系. 伴随入射光子频率的增大, 复介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 达到谷值, 对应的入射光子能量分别为 2.47 eV (TiN), 2.83 eV (ZrN) 和 3.10 eV (HfN). 结合态密度图中的 E_T 标识可以看出, 此处为态密度隙, 金属原子 d 轨道的电子态密度与 N 原子 $2p$ 轨道作用相当, 金属原子 d 轨道自由电子的带内跃迁作用达到了最弱.

在随后的入射光子能量区域内, 三种材料复介

电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 分别出现了明显的宽峰. 对应此部分的态密度可以看出, N 原子 $2p$ 轨道电子态密度已占有主要作用. 这说明在高能量区域, 入射光子激发了 N 原子 $2p$ 轨道电子至金属原子 d 轨道的带间跃迁, 材料的光学性质由金属性转变为半导体性. 而 E_T 则是电子跃迁形式由带内跃迁转变为带间跃迁的启动能量.

TiN, ZrN, HfN 的吸收系数、光反射率、光电导率、损失函数、光透射率曲线如图 4 所示. 由于不同能量区间内电子跃迁形式不同, 光学性质发生了明显的变化. 在带内跃迁能量区间内, 吸收系数和反射率均为较大数值, 这说明入射光子能量由材料表面的自由电子吸收和反射, 加剧了电子的混乱运动, 最终将其转化为焦耳热, 并使得光电导率曲线在此能量区间内呈现剧烈的下滑趋势. 损失函数的峰值位于 $\epsilon_1(\omega) = 0$ 处, 为能量损失的共振峰. 共振峰的出现正对应着光学性质由金属性向半导体性的转变. 在随后的带间跃迁能量区间内, 吸收系数、光反射率和光电导率均呈现出宽峰特征, 正是由于 N 原子 $2p$ 轨道电子向金属原子 d 轨道的跃迁作用.

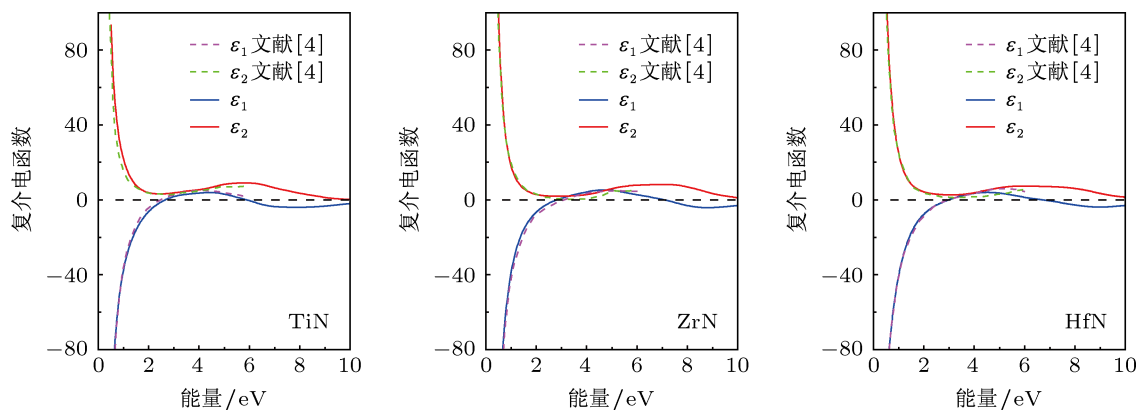


图 3 TiN, ZrN 和 HfN 的复介电函数

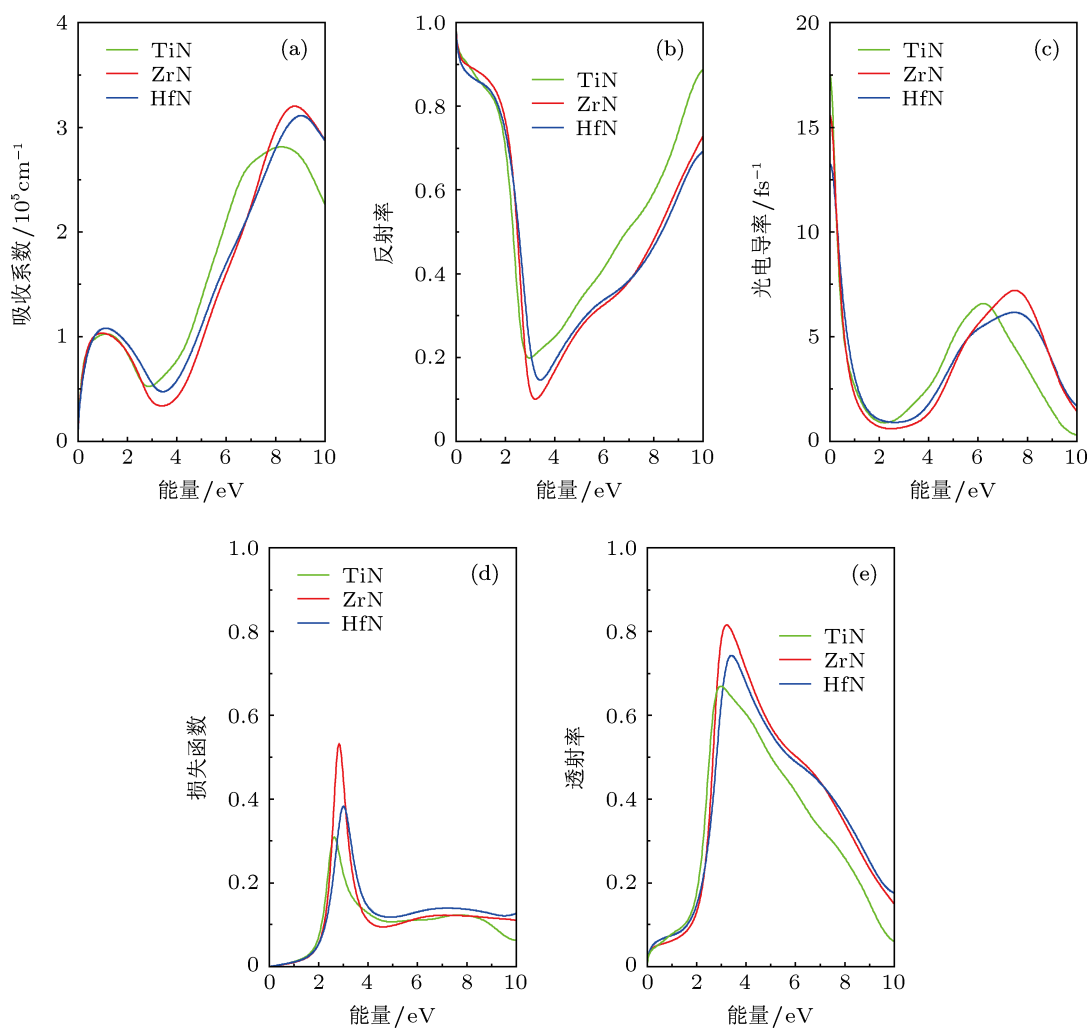


图4 TiN, ZrN, HfN 吸收系数 (a), 反射率 (b), 光电导率 (c), 损失函数 (d), 透射率 (e)

为研究材料的透射性能, 我们分别计算了 TiN, ZrN 和 HfN 50 nm 厚薄膜的透射率, 其计算公式如下 [36]:

$$T(\omega) = \frac{(1 - R^2) \exp[-dI(\omega)]}{1 - R^2 \exp[-2dI(\omega)]}. \quad (19)$$

值得注意的是, 在可见光区 ($1.64 \text{ eV} < E < 3.19 \text{ eV}$) 中, 透射率曲线陡然上升, 并对应着光反射率和吸收系数剧烈下滑的区域. 这说明在可见光区这一较小能量范围内, 对于不同频率的光子的入射, 材料的响应性能变化巨大, 体现了优异的光选择特性. 比较三者可见光区的透射率曲线不难发现, TiN, ZrN, HfN 的金属性逐个增强, 而透射率曲线却渐趋于平缓. 因而, 减少电子态中自由电子的成分以降低 E_T , 可以有效地提高这类材料的光选择性能.

4 结论

本文使用基于第一性原理的密度泛函理论赝势平面波方法对 NaCl 型结构 TiN, ZrN, HfN 的能带结构、弹性性质和光学性质进行了分析计算. 能带计算结果显示, IVB 族过渡金属氮化物晶格中原子间的键合类型兼有共价键、离子键和金属键. 费米能级处不存在带隙, 基态下呈金属导电性, 且 TiN, ZrN, HfN 的金属性依次增强. 弹性性质主要受键合的共价性影响, 表现出优异的弹性模量和硬度. 伴随体系金属性的增强, 材料不可压缩性增大和脆性降低, 单晶的各向异性程度提升. 光学性质伴随入射光子的能量提高, 存在一个转变的过程: 在低能入射的条件下, 由于金属原子 d 轨道电子的带内跃迁, 呈现出明显的金属性; 而高能入射条件下, N 原子 2p 轨道电子向金属原子 d 轨道的带间跃迁作

用加强,表现出明显的介电性. 光谱选择性能随着体系金属性的增强而减弱. 综上,通过降低 IVB 族过渡金属氮化物中自由电子的组分以提高材料的共价性,有利于提高材料弹性性质的各向同性,提升光谱选择性能. 因此,在实验中适当地掺入碳元

素可能会提高这类化合物的相关性能. 在三种 IVB 族过渡金属氮化物中,无论是力学还是光学性能, TiN 都表现得最为优异,这也是它在工业中应用得最广泛的原因.

- [1] Zhang M, He J 2001 *Surf. Coat. Technol.* **142** 125
- [2] Nimmagada P, Bunshah R F 1979 *Thin Solid Films* **63** 327
- [3] Sproul W D 1984 *Thin Solid Films* **118** 279
- [4] Jehn H, Kopacz U, Hofmann S 1985 *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** 2406
- [5] Chen X J, Struzhkin V V, Wu Z, Somayazulu M, Qian J, Kung S, Christensen A N, Zhao Y, Cohen R E, Mao H, Hemley R J 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 3198
- [6] Valkonen E, Ribbing C G, Sundgren J E 1986 *Appl. Opt.* **25** 3624
- [7] Karlsson B, Shimshock R P, Seraphin B O, Haygarth J C 1982 *Phys. Scr.* **25** 775
- [8] Strømme M, Karmhag R, Ribbing C G 1995 *Opt. Mater.* **4** 629
- [9] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 864
- [10] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [11] Ceperley D M, Alder B J 1980 *J. Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [14] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [15] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Appl.* **6** 222
- [16] Fletcher R 1970 *Comput. J.* **13** 317
- [17] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [18] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [19] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: B.G. Teubner) p574
- [20] Reuss A, Angew Z 1929 *Math. Mech.* **9** 49
- [21] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* (London) **65** 349
- [22] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 沈益斌, 陈青云, 丁迎春, 祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [23] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [24] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [25] Hasegawa M, Yagi T 2005 *J. Alloys Compd.* **403** 131
- [26] Kim J O, Achenbach J D, Mirkarimi P B, Shinn M, Barnett S A 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 1805
- [27] Yao H, Ouyang L, Ching W Y 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3194
- [28] Christensen A N 1975 *Acta Chem. Scand. A* **29** 563
- [29] Sarioglu C 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 707
- [30] Zainulin Y G, Alyamovskii S I, Shveikin G P, Gel'd P V 1971 *Teplofiz. Vys. Temp.* **9** 496
- [31] Zener C 1948 *Elasticity and Anelasticity of Metals* (Chicago: University of Chicago Press) p76
- [32] Nye J F 1964 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Clarendon Press) p145
- [33] Gao F M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132104
- [34] Chou W J, Yu G P, Huang J H 2002 *Surf. Coat. Technol.* **149** 7
- [35] Chen C S, Liu C P, Tsao C Y A, Yang H G 2004 *Scripta Mater.* **51** 715
- [36] Su Y C, Xiao L H, Fu Y C, Zhang P F, Peng P 2011 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **41** 58 (in Chinese) [苏玉长, 肖立华, 付云昌, 张鹏飞, 彭平 2011 中国科学: 物理学 力学 天文学 **41** 58]

Elastic and optical properties of IVB group transition-metal nitrides*

Wang Jin Li Chun-Mei Ao Jing Li Feng Chen Zhi-Qian†

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 14 November 2012; revised manuscript received 10 December 2012)

Abstract

The elastic and optical properties of face-centered cubic IVB group transition metal nitrides such as TiN, ZrN, and HfN are calculated using the plane wave pseudopotential method based on first-principle density function theory. Electronic property is a combination of covalent, ionic, and metallic property. And band structures of these compounds show metallicities in the ground state. The obvious numerical differences between $E_{[100]}$ and $E_{[111]}$ indicate elastic anisotropy. The phenomena result in lattice distortions and microcracks in these metal nitride films. With red shift of pseudogap, the metallic properties of TiN, ZrN, and HfN are improved in turn. And the elastic and optical properties change with metallic properties improving: brittleness reduces, the degree of anisotropy increases, the critical energy between intraband and interband transitions increases, and the solar-optical selectivity decreases. So reducing the number of conduction electrons to strengthen covalency is an effective method to improve elastic isotropy and optical selectivity.

Keywords: first-principles calculation, elastic constants, optical properties

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 62.20.D-, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.62.087102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171156) and the Chongqing Key Project, China (Grant No. cstc2011jjys0004).

† Corresponding author. E-mail: chen_zq@swu.edu.cn