

Jixing Cailiao Fenzi Moni Yu Jisuan

极性材料

分子模拟与计算

段益峰 秦丽霞 石礼伟 等著



中国矿业大学出版社

极性材料分子模拟与计算

段益峰 秦丽霞 石礼伟 等 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书采用第一性原理和动力学方法系统地论述了外力对钙钛矿结构铁电、纤锌矿半导体和过渡性金属氧化物材料性质的影响,对铁电体的力电耦合效应、半导体的相变路径与驱动机理和氧化 d 轨道束缚能对能带结构的影响进行了较全面的研究。本书既可以作为高等院校物理和材料专业研究生的选修材料,也可作为从事计算材料科学方面研究人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

极性材料分子模拟与计算/段益峰等著. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2015. 10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2860 - 4

I. ①极… II. ①段… III. ①高分子材料—研究
IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 233424 号

书 名 极性材料分子模拟与计算

著 者 段益峰 秦丽霞 石礼伟 等

责任编辑 李 敬 郭 玉

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 850×1168 1/32 印张 6.125 字数 159 千字

版次印次 2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷

定 价 23.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

《极性材料分子模拟与计算》

参加撰写人员

段益峰 秦丽霞 石礼伟

刘 坤 吴宏博

前 言

应变是改变材料性质的重要手段之一,通过在极性材料外延生长中引入内在应变或外加应力(如静水压强)可以改变材料的性质和性能,以达到技术领域的应用要求。目前极性材料已成为铁电材料、纤锌矿半导体材料和光催化氧化物的的重要组成部分,属于当前热点研究课题。

本书介绍了采用第一性原理计算和动力学模拟方法研究的应变对铁电材料、纤锌矿半导体和光催化材料性质影响的最新进展,其中大部分为著者的工作,力求从原子和电子层次上揭示这些材料结构与性能的关系,为该材料在技术领域的应用提供理论指导和参考。本书由四部分组成:第1章介绍了铁电材料、纤锌矿半导体材料和氧化物的数值计算的研究进展;第2章为钙钛矿结构铁电材料机电耦合效应的数值计算,重点关注极化旋转与压电效应增强之间的关系;第3章为纤锌矿半导体 B4-B1 相变的数值计算与模拟,重点关注相变路径、中间结构的稳定性和电子结构的变化;第4章为常规氧化物和过渡性金属氧化物的计算,重点关注过渡性金属氧化物 d 轨道能级与能带结构之间的关系。

本书在内容上以钙钛矿结构铁电材料、纤锌矿半导体和氧化物等为主线,力求深入浅出地介绍第一性原理计算和动力学模拟方法在极性材料研究中的应用。本书旨在为从事极性材料研究的人员和学者提供可供借鉴的理论和方法。

本书介绍的工作得到国家自然科学基金、江苏省自然科学基金、江苏省“青蓝工程”人才培养项目和中国矿业大学创新人才基

金、青年基金以及青年学术带头人项目的资助。

感谢研究生刘坤、吴宏博、赵博涛、吕东、赵昌明和高杰同学，他们在本书的撰写过程中做了大量工作，此外本书收录了他们研究生阶段的部分工作成果。著者在本书的写作过程中查阅了众多文献，在此向本书所有参考文献的作者致谢。

限于水平，书中难免存在疏漏和不妥，敬请同行和读者批评指正。

著 者

2015年8月

目 录

1 绪论	1
1.1 压电效应	1
1.2 极化	3
1.3 铁电性	7
1.4 压电效应增强与极化旋转	9
1.5 应变对纤锌矿半导体晶体结构和能带结构的 影响	12
1.6 氧化物与光解水	15
参考文献	18
2 铁电体力电耦合行为的研究	21
2.1 研究概况	21
2.2 铁电单晶中极化旋转引起的压电效应增强	25
2.3 静水压强作用下钛酸铅的结构相变与压电效应	27
2.4 静水压强作用下钙钛矿结构铁电体的铁电性	34
2.5 最短周期铁电超晶格的铁电性和压电效应	39
2.6 其他周期铁电超晶格的铁电性和压电效应	46
2.7 钛酸钡声子频率的研究	52
2.8 四方相钛酸铅声子频率的研究	64
参考文献	67

3 外力和温度对纤锌矿半导体性质影响的第一性原理和动力学研究	71
3.1 外延应变对 AlN 和 GaN 晶体结构和能带结构影响的研究.....	71
3.2 单轴和双轴应变对 InN 结构相变和能带结构的影响.....	77
3.3 Al _{0.5} Ga _{0.5} N 半导体合金结构相变、能带结构和压电效应在应变作用下的演化.....	93
3.4 B4-B1 相变路径的动力学研究	110
参考文献.....	124
4 金属氧化基态和亚稳态性质的研究	132
4.1 II-VI 族氧化物基态和亚稳态性质的第一性原理计算	132
4.2 ZrO ₂ 结构相变和电子结构的研究	149
4.3 半导体 Cu ₂ O 晶体结构和能带结构演化的理论研究	164
参考文献.....	174

1 绪 论

1.1 压电效应

根据原胞的三个基矢和基矢间的夹角,晶体被分为 7 大晶系:立方晶系、四方晶系、六方晶系、三方晶系、正交晶系、单斜晶系和三斜晶系^[1]。按照点对称性,这 7 大晶系又可以分为 32 种点群,其中 11 种点群具有中心对称性。中心对称的晶体受到外力作用时,在弹性范围内所产生的形变受到晶体对称性的制约,使正、负电荷中心发生相对位移仍然具有中心对称的性质,因此在外力的作用下,晶体只发生形变不改变原有的中心对称性质,总电矩仍然保持为零,没有电极化产生。其余的 21 种非中心对称点群,除 O 群的 432 点群外,所对应的晶体都是压电晶体。压电效应是指晶体在外加应力的作用下具有电极性,如果改变外加应力的方向,则会得到方向相反的极化响应^[2]。

1.1.1 压电效应的分类

压电效应是在 1880 年首先由法国居里兄弟在石英晶体中发现的。对于压电晶体,加在晶体上的外力除了使晶体发生形变外,还将改变晶体的极化状态,在晶体内部形成电场,这种由于纯粹的机械力作用使电介质发生极化从而在晶体的表面出现大小相等、符号相反的束缚电荷的现象称为正压电效应。反之,压电晶体在外电场的作用下,极化状态发生改变,晶体也发生形变的现象,称

为逆压电效应。两者统称为压电效应。图 1-1 为正、逆压电效应的示意图,其中正压电效应的效果如图 1-2 所示。

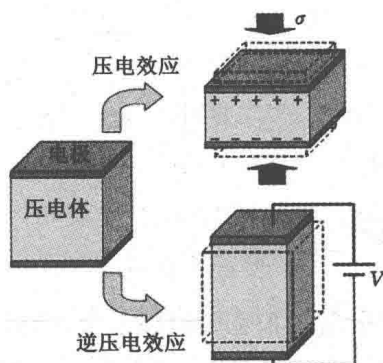


图 1-1 正、逆压电效应的示意图^[3]
(上图:正压电效应;下图:逆压电效应)

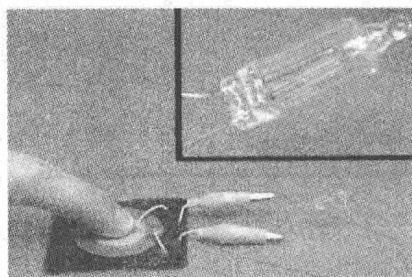


图 1-2 正压电效应的效果图^[3]

1.1.2 点群分类与压电效应

中心对称点群的晶体不具有压电效应是因为这些晶体中没有极性轴,其是这样一种方向轴,借助该晶体所属点群中的其他对称操作不能使其两端相互重合。中心对称点群所包含的中心对称操作就使得这些晶体不可能具有极性轴,这可以由示意图 1-3 来说

明。如图 1-3(a)所示,对于有中心对称的晶体,无论有无外力作用,晶体中的正负电荷中心总是重合在一起的,因此不会产生压电极化。图 1-3(b)是压电晶体的示意图,当没有外力作用时,晶体的正负电荷中心重合,晶体对外不呈现极化,但受到外力时晶体发生形变,正负电荷的中心分离,单位体积中的电矩不再为零,晶体对外表现出压电极化。

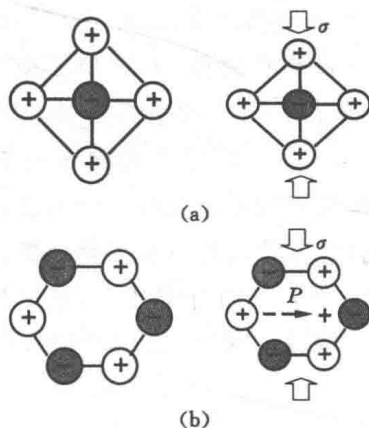


图 1-3 非中心对称点群晶体压电效应机理示意图^[3]

(a) 中心对称点群(11/32);(b) 非中心对称点群(21/32)

1.2 极 化

1.2.1 自发极化定义

压电晶体受外力的作用时正负电荷的中心不重合,形成偶极子。如果晶体中本身就含有极性分子,则这些极性分子就可以看作是偶极子。在外电场的作用下,偶极子的方向发生转向并趋向于电场的方向,晶体发生极化。有些压电晶体在不受外力作用时,由于晶体的对称性,晶体沿某个方向的极化强度不为零,这种极化

被称为自发极化。

1.2.2 钙钛矿结构铁电体的极化

目前应用广泛的铁电材料为钛酸铅(PbTiO_3)和锆钛酸铅(PZT),其微观结构为 ABO_3 钙钛矿结构,如图1-4所示。以 PbTiO_3 为例,在居里温度(约 490°C)以上,晶胞为立方结构,半径最大的 Pb^{2+} 位于立方晶胞的8个顶点(A位), O^{2-} 位于立方晶胞的6个面心,形成一个氧四面体, Ti^{4+} 位于立方晶胞的体心(B位)。在居里温度以下, PbTiO_3 发生相变,其晶胞结构发生变化, Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 相对 O^{2-} 沿 c 轴方向发生位移导致正负电荷中心分离形成电偶极子。单位体积内的电偶极子值为自发极化,沿 $[001]$ 方向。居里温度以上的立方相没有自发极化现象,为顺电相,不具压电效应;居里温度以下的四方相为铁电相,铁电相自发极化的方向不止一个。当原子位移沿 c 轴正(负)方向时,自发极化沿 c 轴正(负)方向。

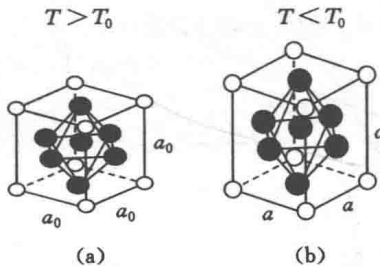


图1-4 PbTiO_3 的晶体结构^[3]

(a) 居里温度以上,钛酸铅晶体为立方结构;

(b) 居里温度以下,钛酸铅发生相变, Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 相对 O^{2-} 发生位移,晶体为四方结构,自发极化方向为 Ti^{4+} 的位移方向



1.2.3 纤锌矿结构半导体的极化

除铁电体具有自发极化外,纤锌矿和闪锌矿结构因为缺少反演对称的中心都具有极化轴。以Ⅲ-Ⅳ族的氮化物为例,沿纤锌矿 $[0001]$ 方向和闪锌矿 $[111]$ 方向的化学键都是N面的,沿反方向都是阳离子面的。表面是N面还是金属原子面对材料的体性质和表面性质都有重要的影响^[4]。纤锌矿结构GaN最常见的生长方式是沿垂直于 $[0001]$ 方向的基面,其中原子是按双分子层来排列的(一层为阳离子,一层为阴离子),分子层是由两个距离最近的六角层组成的,这样双分子层具有极性面。所以对于GaN来讲,基表面既可能是Ga面也可能是N面。Ga面意味着Ga占据垂直于 $[0001]$ 方向的双分子层上面的原子位置,对应着沿 $[0001]$ 方向的极性,如图1-5所示。Ga面并不意味着Ga终结,晶体的外层表面也是有可能被N原子覆盖的。需要指出

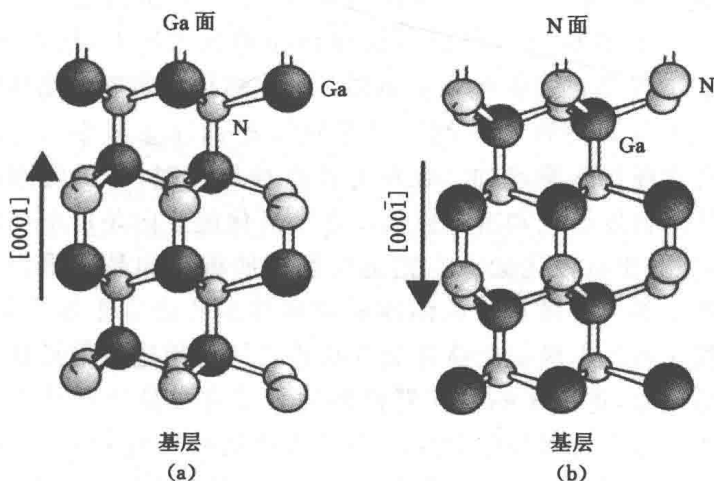


图 1-5 纤锌矿结构 GaN 沿 c 方向两种极性示意图^[6]

(a) Ga 面极性; (b) N 面极性

的是垂直于 $[0001]$ 和 $[000\bar{1}]$ 方向的 GaN 表面是不等价的。通常 $[0001]$ 方向是由 Ga 指向最近邻 N 原子的矢量来定义的。MOCVD 在蓝宝石衬底上沿 $[0001]$ 方向沉积生成的高质量 GaN 薄膜表面为 Ga 面,而 MBE 沿 $[000\bar{1}]$ 方向生成的薄膜通常显示 N 面表面^[5,6]。

1.2.4 纤锌矿结构半导体极化的分类

极性面对二元立方半导体的生长有显著的影响。例如 GaAs 沿垂直于 Ga 面的 $[111]$ 方向的生长很缓慢,As 面的生长快,前者趋向产生平的表面,后者趋向产生粗糙的表面。垂直于 $[0001]$ 方向的 Ga 面(体单晶侧面)较光滑,而 N 面却非常粗糙^[7]。常规体材料、外延薄膜和异质结通常都是沿 $[0001]$ 方向生长而成的。除自发极化外,纤锌矿结构还具有压电效应,其压电张量有三个独立分量(e_{31} 、 e_{33} 和 e_{15}),其中 e_{15} 为剪切变量。闪锌矿结构也具有自发极化和压电效应,压电张量只有一个独立分量 e_{14} 。自发极化非常容易受到结构参数的影响,所以 AlN、GaN 和 InN 的自发极化大小不同。晶体结构的非理想化程度沿 GaN 到 InN 最后到 AlN 的顺序增加(u 增加, c/a 减小),与之对应的自发极化逐渐增加。在没有外电场作用时,总的宏观极化包含基态自发极化和压电极化。自发极化的方向是由晶体的极性决定的,压电极化的方向则是由晶体的极性和晶体受力情况共同决定的。与极化相关的性质对器件的性能有重要的影响,自发极化和压电极化能够改变氮基异质结能带边缘的形状和载流子的分布,进而影响发光器件的辐射复合和晶体管结构的电学性质。为了说明极化效应对半导体性质的影响,Ambacher 计算了 Ga 面 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 量子阱的极化电场^[6],不同 Al 组分对应的 AlGaIn/GaN/AlGaIn 异质结的极化和电荷密度如图 1-6 所示。

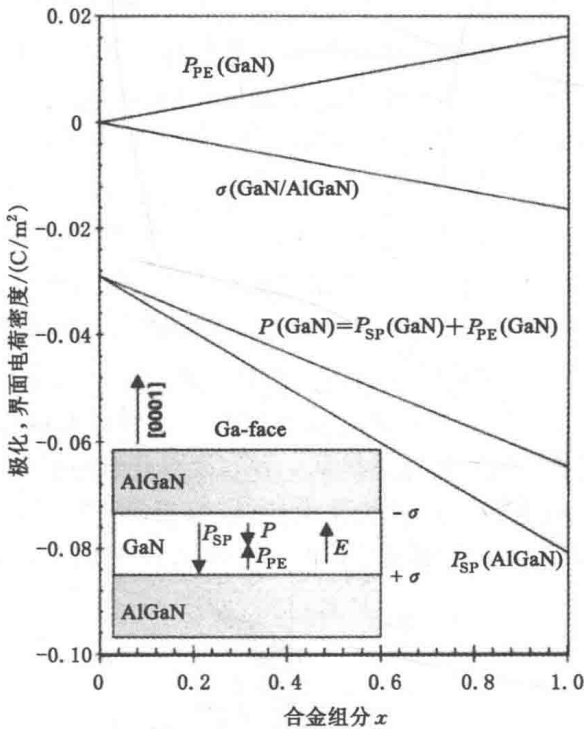


图 1-6 结构完全优化 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 和在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 衬底上外延生长得到的 GaN 薄膜的极化随 Al 组分的变化关系^[6]

(极化包括自发、压电和总极化。界面电荷密度是由 GaN 和 AlGaN 薄膜不同的总极化强度引起的)

1.3 铁电性^[3,8]

1.3.1 铁电性的定义

铁电体物理学研究的核心问题是自发极化^[9]。自发极化的出现在晶体中造成了一个特殊方向即特殊极性方向,这个方向

与晶体的其他任何方向都不是对称等效的,也就是说此方向是在晶体所属点群的任何对称操作下都保持不动的方向,这对晶体的点群对称性施加了限制。在 32 个晶体学点群中,只有 10 个具有特殊极性方向,它们是 $1(C_1)$ 、 $2(C_2)$ 、 $m(C_s)$ 、 $2mm(C_{2v})$ 、 $4(C_4)$ 、 $4mm(C_{4v})$ 、 $3(C_3)$ 、 $3m(C_{3v})$ 、 $6(C_6)$ 和 $6mm(C_{6v})$ 。只有属于这些点群的晶体才可能具有自发极化,这 10 个点群称为极性点群。

压电性对晶体对称性的要求是没有对称中心,所以极性点群都是非中心对称的,反之则不然,这表明所有的铁电体都是压电体,但压电体不一定是铁电体。在具有自发极化的晶体中,若晶体在无外电场作用时具有两种或者两种以上的自发极化状态,并且在外电场的作用下晶体可以从一种自发极化状态转向另一种自发极化状态,这种性质被称为铁电性,如图 1-7 所示。没有外电场作用时,两种自发极化状态“0”和“1”分别对应着两种晶体结构的

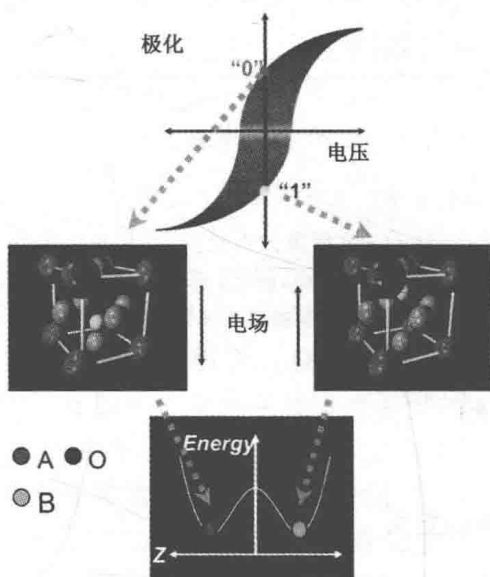


图 1-7 铁电体的电滞回线及钙钛矿结构自发极化的示意图

稳定状态。图 1-7 还给出了钙钛矿型铁电体(ABO_3)两种稳定结构的示意图,此结构的自发极化主要来源于 B 离子偏离八面体中心的运动^[10]。铁电体的这两个稳定态是其应用于信息存储领域的基础。纤锌矿半导体同时具有自发极化和压电效应,且在含有两种性质的所有结构中,纤锌矿结构具有最高的对称性,但其只有一个自发极化方向,不能发生极化方向的改变,因此纤锌矿半导体不是铁电体。

1.3.2 常见铁电体的研究

铁电体在受外加应力时可以从一种自发极化状态转向另一种自发极化状态,这种性质称为铁电性^[2]。铁电性是由 J. Valasek 首先于 1920 年在罗息盐中发现的。铁电体具有自发极化、电畴结构、电滞回线、临界温度等特性。弛豫型铁电单晶近年来实验上研究最为广泛,如: $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, 其以优良的压电性能而令世人瞩目。Park 和 Shrout 首先利用熔盐法成功合成了高质量的 PZNT 单晶(组分 x 为 0.045), 其沿 $[001]$ 方向的压电系数 d_{33} 高达 $2\,500\text{ pC/N}^{[11]}$ 。2005 年,西安交通大学的陈常青研究小组首先发现了单轴应力可增强菱形相铁电单晶 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.32\text{PbTiO}_3$ 的压电效应, d_{33} 最高可达 $5\,000\text{ pC/N}^{[12]}$ 。Fu 和 Cohen 采用第一性原理的方法计算了钙钛矿型铁电体 BaTiO_3 , 发现极化旋转能极大提高铁电体的压电效应^[13]。

1.4 压电效应增强与极化旋转^[14]

1.4.1 铁电体电极化的简介

Kutnjak 等首先报道了高压电效应弛豫型铁电材料的热力学性质和相图,这些材料具有的压电效应比常规压电体高数十倍,被