

材料结构与物性研究

CAILIAO JIEGOU YU WUXING YANJIU

孙霄霄 张丹 著

非
外
借



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

本书受到牡丹江师范学院学术专著出版基金资助

材料结构与物性研究

孙霄霄 张丹 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法对半导体材料 Si、二元半导体化合物 (BiI_3 、 Li_3Bi 、 SbI_3 、 AsI_3) 和过渡金属化合物 (Mo_2BC 、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$) 在高压下的结构、力学和电子性质进行了系统的研究。全书共分 10 章,第 1 章为绪论部分,第 2 章是 First-Principles (第一性原理) 计算的理论方法,第 3 章是计算程序 Materials Studio 简介,第 4 章介绍了半导体化合物 BiI_3 的晶体结构、弹性性质、电子性质和高压下的结构相变,第 5 章、第 6 章和第 7 章分别介绍了高压下 Li_3Bi 、 SbI_3 和 AsI_3 的晶体结构、弹性性质和电子性质,第 8 章和第 9 章介绍了过渡金属化合物 Mo_2BC 、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 的晶体结构、弹性性质和电子性质,第 10 章分析了单晶 Si 的晶体结构、弹性性质和电子性质。

本书可供从事第一性原理计算研究的学者和其他从事新材料研究和开发的技术人员阅读,也可供相关专业从事新材料工程应用的技术人员学习参考。同时,本书也可作为高等院校材料、物理、化学、电子等相关专业本科和研究生的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料结构与物性研究/孙霄霄,张丹著. —北京:冶金工业出版社,2018.1

ISBN 978-7-5024-7695-3

I. ①材… II. ①孙… ②张… III. ①工程材料—结构性能 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 309840 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郭惠兰 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7695-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2018 年 1 月第 1 版,2018 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 9.25 印张; 178 千字; 137 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

目前,利用实验和第一性原理计算方法对二元化合物的物性进行研究仍是热点课题。20 世纪 80 年代之后,材料分析的实验手段发展很快,不断出现新的实验结果,这也激发了人们对二元化合物晶体结构的新一轮探寻。另外,计算机技术迅猛发展,利用计算机进行计算可以不受外界条件的限制,模拟实验技术难以达到的极端条件,具有极大的灵活性。我们可以利用计算机对材料物性进行更为精准的理论计算研究。20 世纪 80 年代以前的理论计算,由于分析方法的局限性,计算机能力的限制,理论和实验的研究结果之间有着比较大的差异。目前,无论是实验上还是理论上都缺乏对很多半导体材料在高压下的结构、力学和电子性质的研究。

在本书中,我们将对半导体材料 Si、二元半导体化合物 (BiI_3 、 Li_3Bi 、 SbI_3 、 AsI_3) 和过渡金属化合物 (Mo_2BC 、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$) 的高压物性进行细致的理论计算,这有助于更全面地理解这些材料的结构性质和对一些实验现象进行理论解释。

我们的研究主要采用基于平面波展开的密度泛函理论来计算分析体系的总能,弹性常数可以采用有限应变理论来计算分析。对于不同的结构,我们分别给出其晶格参数,并计算出相关弹性模量,分析其结构的稳定性。确定其块体模量、剪切模量以及杨氏模量等弹性特性相关物理量,并分析其各向异性特征。在结构优化中,我们同时对单胞和内部自由参数进行优化。所有的计算均进行收敛测试。对于交换关联函数,我们采用 GGA 下的 PBE

形式。我们也将探讨材料的电子性质，计算能带和态密度，分析力学性质的微观机制。

鉴于许多半导体材料在压力下可以转换为金属，即压力引起的电子相变，从半导体转变到金属，使得其导电性能大大提高。我们通过计算焓压曲线来探讨高压下其结构相变行为，通过分析带隙随压力的变化规律，探讨其转变为金属的可能性。这些性质对高压下合成、加工该材料以及在特殊环境中的应用有着一定的指导意义。

本书由牡丹江师范学院物理与工程学院的孙霄霄老师主持撰写和统稿，牡丹江师范学院计算机与信息技术学院的张丹老师参与了第2章和第3章的撰写。本书在编写过程中，参阅了大量国内外相关著作、硕博士论文和期刊文献，在此谨对撰写这些文献的同志表示衷心的感谢！衷心感谢江苏师范大学李延龄教授的指导。感谢牡丹江师范学院学术专著出版基金的资助，黑龙江省教育厅项目资助（高压下金属化合物的结构、力学和电子性质的第一性原理研究 1352MSYYB013）和牡丹江师范学院一般项目资助（YB201602）。

限于本书作者学识有限，疏漏和不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

著 者

2017年10月

目 录

1 绪论	1
1.1 高压对材料物性的影响	1
1.2 材料在高压下的结构相变和电子相变	2
1.3 BiI_3 和 Li_3Bi 的研究现状	3
1.4 本书的主要内容和意义	4
参考文献	6
2 理论研究方法	9
2.1 引言	9
2.2 密度泛函理论简介	9
2.2.1 Born-Oppenheimer 绝热近似	10
2.2.2 Hartree-Fock 近似	11
2.2.3 Hohenberg-Kohn 定理	11
2.2.4 Kohn-Sham 方程	12
2.2.5 常用的交换关联函数	13
2.2.6 布洛赫定理	13
2.2.7 平面波基矢	14
2.3 赝势	15
2.4 弹性常数的计算	16
2.5 计算程序简要介绍	18
参考文献	18
3 Materials Studio 简介	20
3.1 Materials Studio 与 CASTEP	20
3.1.1 新建工程	20
3.1.2 创建晶体结构	22
3.1.3 CASTEP 计算	26
3.1.4 分析结果	33
3.2 计算实例	36

3.2.1 制作 Si 表面	39
3.2.2 电荷密度图	42
3.2.3 光谱计算	51
3.2.4 磁性计算	53
3.2.5 声子谱	56
参考文献	60
4 高压下 BiI_3 物性的第一性原理研究	61
4.1 BiI_3 的研究现状	61
4.2 计算参数选择	62
4.3 BiI_3 结构模型的第一性原理研究	62
4.3.1 BiI_3 稳定结构的确定	62
4.3.2 BiI_3 的弹性特征	63
4.3.3 BiI_3 在压力下的结构相变	66
4.3.4 BiI_3 的电子结构特征	70
4.4 本章总结	74
参考文献	75
5 高压下 Li_3Bi 物性的第一性原理研究	77
5.1 Li_3Bi 的研究现状	77
5.2 计算细节	77
5.3 结果与讨论	78
5.3.1 Li_3Bi 稳定结构的确定	78
5.3.2 Li_3Bi 的弹性特征	80
5.3.3 Li_3Bi 电子结构特征	83
5.4 本章总结	85
参考文献	86
6 SbI_3 结构和力学性质的第一性原理计算	88
6.1 SbI_3 的研究现状	88
6.2 计算细节	88
6.3 结果与讨论	89
6.4 本章总结	91
参考文献	92

7	AsI ₃ 电子结构与弹性性质的第一性原理研究	93
7.1	引言	93
7.2	理论方法	93
7.3	计算结果与讨论	94
7.3.1	晶体结构	94
7.3.2	弹性特征	95
7.3.3	电子特征	98
7.4	本章总结	101
	参考文献	101
8	Mo ₂ BC弹性性质和电子性质的第一性原理研究	103
8.1	Mo ₂ BC的研究现状	103
8.2	计算细节	103
8.2.1	理论模型	103
8.2.2	参数选择	104
8.3	Mo ₂ BC结构模型的第一性原理研究	104
8.3.1	稳定结构的确定	104
8.3.2	Mo ₂ BC的弹性特征	105
8.3.3	Mo ₂ BC的电子结构特征	106
8.4	结论	109
	参考文献	109
9	Mo ₃ Al ₂ C弹性性质和电子性质的第一性原理研究	110
9.1	Mo ₃ Al ₂ C的研究现状	110
9.2	计算参数选择	110
9.3	Mo ₃ Al ₂ C的第一性原理研究	110
9.3.1	Mo ₃ Al ₂ C稳定结构的确定	110
9.3.2	弹性特征	111
9.3.3	电子结构性质	114
9.4	结论	116
	参考文献	116
10	Si的结构、力学和电子性质的第一性原理计算	117
10.1	研究方法和研究内容	117
10.2	稳定结构的确定	117

10.3 具有立方结构的 Si 的弹性特征	118
10.4 弹性各向异性特征分析	119
10.5 电子特征	120
10.6 结论	121
参考文献	121
附录 材料的晶格参数	123

1.1 高压对材料物性的影响

高压通常是指高于常压的压强条件，一般出现在地球中心、恒星以及爆炸过程中。例如，地球中心的压力为 360GPa ，太阳中心的压力为 10^7GPa ^[1]。在材料物理学中提到的高压，通常是指压力在几千到几万大气压范围。高压下，物质的晶格结构和电子结构的改变，导致其力学、电学以及光学等性质发生重要变化。材料在高压下表现出丰富的相图，新结构的出现意味着可能会有新现象的发现^[2,3]，这也就提出了许多新的物理问题，甚至对旧的理论提出挑战。研究材料在高压下的物理性质对于探索许多材料的高压热力学性质、平衡态、力学性质以及光学性质等起着特别重要的作用^[4]。

结构决定性质，同一种物质有着不同的晶体结构，不同的晶体结构预示着其性能差异。材料在高压下表现出和常压下不同的性质，随着压力的增大，物质内部的原子间距一般会缩短，物质的原子排布规律有可能突然变化，导致结构相变。原子距离的减小也会提高相邻原子间电子轨道的交叠程度，导致电子相变，通常会发生绝缘体到金属的结构转变。在压强大于 100GPa 时，平均每种固体物质会出现 5 个相变，即高压的作用可以产生 5 倍于现有材料的新物质^[1]。近年来，高压物理发展迅速，对材料在高压下的结构和电子相变的研究，已成为凝聚态物理、材料物理和化学等学科领域研究的热点。研究高压下的材料物性对于探索材料的新性质和设计新材料具有重要的意义。

目前，对材料在高压下的物理和化学性质的研究，无论是理论研究，还是实验研究，都取得了很大进展。在实验上，需要开发特别的实验技术、手段去产生高压，并在高压条件下对各种物理行为进行探索研究。金刚石对顶砧是现在应用最为广泛的高压装置，它在实验室里能产生的最大静压记录为 550GPa ^[5]。研究晶体结构的方法在实验上主要有 X 射线衍射、拉曼谱、红外谱、电子顺磁共振和 X 光电子能谱等，其中最常用的是 X 射线衍射和拉曼谱。理论上的方法主要包括解析研究、密度泛函理论和 GW 方法等^[6]。相比于实验方法，第一性原理方法具有突出的优点。基于第一性原理的理论计算基本上不受时间、空间条件和实验条件的限制，即使是自然界不能观察到的实验现象，或者时间和空间上在实验室无法进行的实验，我们都可以在理论上预先探索材料的结构特征，预言材料的物理性质，具有重要的指导意义。作为实验研究的重要补充，理论方法不但可以节约

成本，而且为解释高压下材料的相变机制提供了重要的参考信息。目前，密度泛函理论框架下的第一性原理理论计算方法和高压下的实验方法的相互结合、补充已成为高压物理领域研究材料在高压下的结构、力学和电子特征的重要工具。

1.2 材料在高压下的结构相变和电子相变

晶体结构包括晶格及原子排列方式。高压下，原子的排列方式可能发生变化，即晶体结构发生转变，称之为结构相变。具有不同晶体结构的同一种材料，其性能一般有很大的不同。石墨和金刚石是由同一种碳元素组成的全碳晶体，所不同的是碳原子的排布方式不同，即晶体结构不同。这使它们的物理性质有很大差异：金刚石是自然界中最硬的物质，而石墨是最软的矿物之一；金刚石是绝缘体，而石墨具有良好的导电性。1954 年，人们在高温高压条件下用石墨做原料制造出人造金刚石。

压力作用下，材料可能发生结构相变和电子相变，如图 1-1 所示。在足够高的压力下，通常材料会发生结构相变，转变为原子更加致密排列的密堆积结构。在氧化物、硅酸盐和许多离子化合物中，随着压力的增加，堆积效率增大^[5]。

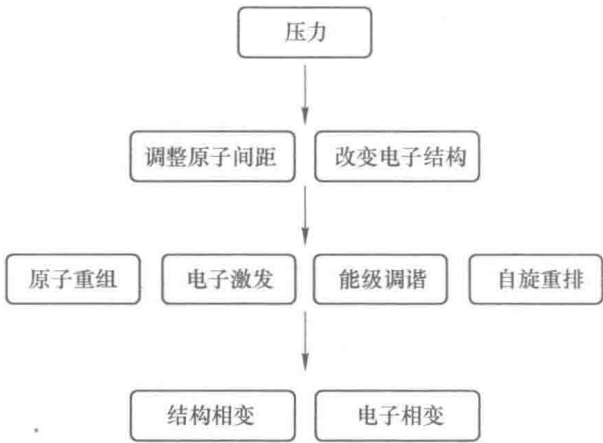


图 1-1 高压下材料物理性质改变示意图

另外，自旋态在压力下可能发生转变，从高自旋态转向低自旋态^[7,8]。Bernal 认为任何非导体材料在足够大的压强下都可以实现电子轨道的重叠，从而实现金属化。例如，Drickamer 等人发现碘在足够大压力下可以实现从绝缘体到金属的高压相变^[9]。最近，许多新现象在高压下被发现，例如，碱金属 Li 和 Na 单质在高压下发现从金属转变到绝缘体^[10,13]。Li 虽然是简单的金属，但却展现出丰富的相图。室温下，锂具有全自由电子的体心立方结构。实验表明，随着温度降低或者压强增高，锂经历了一系列结构相变，变成超导体^[11]。2000 年，Hanfland^[12] 等人发现，常温常压下锂具有体心立方结构，随着压强增大发生了 s

电子到 p 电子的电荷转移, 当压强为 7.5 GPa 时, 体心立方结构转变为面心立方结构。高压下锂的晶格动力学和电子结构不稳定, 在 39 GPa 时, 面心立方结构的锂转变为空间群为 $R-3m$ 的中间相。压强为 42 GPa 时, 变为呈半金属的特性的空间群为 $I-43d$ 的复杂立方结构^[13]。最近的振动波实验表明, 在 70 GPa 左右, 锂呈现出从金属到绝缘体的转变^[13]。碱金属 Na 在常温常压下具有体心立方结构, 随着压强增大, 在 65 GPa 时转变为面心立方结构^[14], 压强为 103 GPa 时, 转变为 $cI16$ 结构^[15]。2009 年, 马琰铭^[10] 等人利用金刚石对顶砧高压实验装置研究了 Na 在高压下的结构, 发现在 125 GPa 时 Na 由 $cI16$ 结构相变到 $tI19$ 结构, 当压强增大到 200 GPa 时相变为 $hp4$ 结构, 电子结构的分析表明 $hp4$ 结构的 Na 为宽带隙绝缘体。

1.3 BiI₃ 和 Li₃Bi 的研究现状

BiI₃ 是由 Bi 原子和碘原子构成的二元化合物, 具有相对大的带隙, 高密度, 大的原子量, 强离子键和强各向异性, 成为室温下 γ -射线探测器或 X-射线数字成像传感器的制作材料^[16,17]。BiI₃ 还常常被用作分析试剂, 也用于生物碱或其他碱类的检验。

早在 1964 年, Wyckoff^[18] 指出, BiI₃ 晶体有两种不同的结构, 一种是空间群为 $P-31m$ 的六角 (hexagonal) 结构, 另一种是空间群为 $R-3$ 的菱方 (rhombohedral) 结构。在这两种结构中, 原子层的周期性排列不同: BiI₃ 的菱方结构 (rhombohedral) 可以看成是由 I-Bi-I 三层原子平面堆积构成, 而六角结构的 BiI₃ 晶体由 I-Bi-I 平面周期性排列形成。1966 年, Trotter 和 Zobel^[19] 采用 X-射线衍射方法测得的晶格常数 a 为 0.7516 nm, c 为 0.6906 nm。1996 年, Keller 等人^[20] 利用物理气相传输法生长 BiI₃ 晶体, 测得 BiI₃ 在室温下的晶格常数为 $a = 0.75192 \pm 0.00003$ nm, $c = 2.0721 \pm 0.0004$ nm。1975 年, Krylova 等人^[21] 在温度为 1.6~77 K 的范围内测量了 BiI₃ 晶体吸收和发射光谱, 他们认为 BiI₃ 是间接带隙半导体, 带隙为 2.009 eV。相似的结论也被 Kaifu 和 Komatsu 得出。Kaifu 和 Komatsu^[22~24] 测出, 在较高温度时 BiI₃ 是直接带隙半导体, 带隙为 2.080 eV, 而在温度较低时, 是间接带隙半导体, 带隙为 2.008 eV。1976 年, Schlüer 等人^[25] 采用经验势方法计算了 BiI₃ 能带, 指出其是直接带隙半导体。因此, 关于 BiI₃ 晶体的电子结构在实验测量和理论计算上出现了矛盾。2008 年, Yorikawa 和 Muramatsu^[26] 采用第一性原理赝势计算方法对 BiI₃ 的结构和电子性质进行了理论研究, 证明菱方结构的 BiI₃ 晶体是稳定结构, 是间接带隙半导体。这一结论解决了关于带隙问题在实验测量和理论计算结果上的矛盾。1995 年, Lifshitz 和 Bykov 对 BiI₃ 的荧光性质进行了研究^[27]。2002 年, 利用密度函数分析方法和第一性原理计算方法, Virko 等人探索了 MI₃ ($M = \text{Bi, Sb, As}$) 的分子结构^[28]。1996 年, Judit Molnár 等人采

用气相电子衍射和红外光谱实验方法对含有重金属元素的 SbI_3 和 BiI_3 的分子结构进行了测量^[29]。2003 年, Sobolev 等人在 1~5eV 压强范围内分析了 BiI_3 的光学性质^[30]。

自从 20 世纪 90 年代 SONY 公司研制出 C/LiCoO₂ 电池以来, 以 Li 作为重要元素的电池产业发展迅猛。然而, 至今未能找到合适理想的电池正极材料。Li 离子电池具有质量轻、放电电压高、能量密度高、循环寿命长、对环境较友好等显著优点, 被广泛应用于包括手机、笔记本电脑等在内的各种新型便携式电子产品中。目前, 已经扩展到智能电网、分布式能源系统、电动汽车、国防和航空航天等多个应用领域^[31~33]。富锂相正极材料 (Li-Al, Li-Si, Li-Pb, Li-Sn, Li-Cd 和 Li-Zn) 被认为是很好的电池正极材料, 但是由于制作工艺的限制, 至今仍没有取得显著的商业效益, 这促使我们要探索更多更好的新型材料。目前, 无论实验还是理论上, 人们都在积极探索研究新型锂离子电池正极材料, 这在国内外都依然是一个热点课题。Li 和重金属所形成的锂化物具有良好的光子吸收特性, 被认为是很好的电池正极候补材料^[34]。锂化物 Li_3Bi 是由 Li 原子和重金属元素 Bi 结合形成的金属化合物, 具有独特的物理和化学性质, 引起了人们广泛的研究兴趣^[35~40]。Li 元素作为电池中的成分被使用有以下两个原因: 首先 Li 是质量较轻的原子, 与许多惰性元素结合都可以形成稳定的金属化合物; 其次在碱金属中 Li 的溶解度最小。如果溶解度过大, 会导致电极间 Li 离子的不可逆转移, 甚至会引起电池内部的短路^[41]。

早在 1935 年, Zintl 等人^[42]已经开始研究 Li_3Bi 的晶体结构。他们利用 X 射线衍射法确定了 Li_3Bi 晶体是面心立方结构, 空间群为 Fm-3m。1992 年, Tegze 等人^[43]利用 LMT0 (linearized muffin-tin orbital) 方法对 Li_3Bi 的电子性质进行了初步的探索, 理论研究的结果表明 Li_3Bi 是带隙为 1.4eV 的间接带隙半导体。2002 年, Wang Xianming 等人^[34]合成了以 Bi 薄膜作电极的 Li_3Bi 合金。

BiI_3 具有强的光学各向异性特征。目前, 人们广泛关注于这种材料的光学性质^[30,44]。对于 Li_3Bi 晶体, 研究主要集中在其电子性质上, 对其力学性质和结构相变的研究还没有相关的理论报道。对 BiI_3 和 Li_3Bi 在高压下的物性研究, 可以丰富人们对 AB_3 型化合物在高压下物性的认识。

1.4 本书的主要内容和意义

目前, 利用实验和第一性原理计算方法对二元化合物的物性进行研究仍是热点课题^[45,46]。20 世纪 80 年代之后, 材料分析的实验手段发展很快, 不断出现新的实验结果, 这也激发了人们对二元化合物晶体结构的新一轮探寻。另外, 计算机技术迅猛发展, 利用计算机进行计算可以不受外界条件的限制, 模拟实验技术难以达到的极端条件, 具有极大的灵活性, 而 80 年代之前的研究, 无论是计算

的方法还是精确度都受限制。在本书中,我们对半导体材料 Si、二元半导体化合物 (BiI_3 、 Li_3Bi 、 SbI_3 、 AsI_3) 和过渡金属化合物 (Mo_2BC 、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$) 的高压物性进行细致的理论计算,这有助于更全面地理解其结构性质和对一些实验现象进行理论解释,并探讨其高压下的特殊应用。我们对材料在高压下的结构、力学和电子特征的系统研究,丰富了材料在高压下的信息,为进一步的实验和理论研究提供了参考。

本书主要内容如下:

第 1 章是绪论。

第 2 章主要是介绍第一性原理计算的理论依据。在理论方法中,我们简要介绍了密度泛函理论、固体中的弹性理论、赝势以及论文计算所用到的程序。这些知识是我们后面具体研究内容的理论基础。

第 3 章介绍了 Materials Studio 软件,并介绍了利用 CASTEP 分析材料结构性质、能带结构、电荷密度、弹性性质、光谱计算、磁性计算和声子谱的方法。

在第 4 章,我们对 BiI_3 高压下的结构、力学和电子性质进行了系统的研究。首先,我们对 BiI_3 的几何结构进行了优化,得到了 BiI_3 的平衡晶格常数,确定其最稳定结构是 R-3 结构。其次,通过施加压力下的结构优化方法,选择多个典型结构,研究 BiI_3 在高压下的结构相变。首次从理论上确定了 BiI_3 在低于 150 GPa 的压力下的结构相变序列,并计算出 BiI_3 的金属化压力是 61 GPa。最后,我们分析了 BiI_3 稳定结构的弹性和电子特性。

在第 5 章,我们研究高压下 Li_3Bi 的结构、力学和电子性质。首先,我们对多个可能结构 Li_3Bi 的几何结构进行了优化,确定其最稳定的结构。计算得到的结果与实验测量值相符,误差较小。其次,研究 Li_3Bi 在压力下的力学性质。最后,我们分析了 Li_3Bi 的电子性质。

在第 6 章,我们研究了 SbI_3 结构和力学性质。计算得到的平衡结构参数与实验值符合的很好。通过对焓和弹性常数的计算证实了 R-3 结构的 SbI_3 是零压下最稳定的结构。对于稳定结构,其弹性常数要满足 Born-Huang 力学稳定标准。我们也计算了 R-3 相 SbI_3 的块体模量、剪切模量和杨氏模量,我们发现 SbI_3 具有大的弹性各向异性特征,较强的不可压缩性,具有好的延展性。

在第 7 章,我们研究了 AsI_3 晶体的物性。晶格优化后,计算得到晶体的平衡结构参数和实验值很接近。绝对零温零压下, R-3 结构的 AsI_3 晶体的最稳定结构。零压下, AsI_3 晶体具有较强的可压缩性,弹性模量也较小。 AsI_3 晶体表现出大的弹性各向异性特性。 AsI_3 晶体的硬度较小,是脆性材料。 AsI_3 晶体是带隙较大的间接带隙半导体,随着压强的增大带隙是减小的。 As-I 原子之间的化学键是弱的共价键和离子键的混合。

在第 8 章,利用基于第一性原理平面波赝势方法对 Mo_2BC 的特性进行了分

析。 Cmcm 结构是 Mo_2BC 的最稳定结构。 Mo_2BC 的杨氏模量值是 471 GPa, 暗示 Mo_2BC 的硬度很高。泊松比值是 0.245, 这表明 Cmcm 结构的 Mo_2BC 在弹性形变中体积变化是较大的。德拜温度 Θ_D 为 80 K。电子性质的分析表明, 零压下 Mo_2BC 是金属。 Mo_2BC 晶体中即存在着强共价键又存在金属键。

在第 9 章, 我们研究了 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 晶体, P4132 相是最稳定结构。零压下, $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 的杨氏模量为 239 GPa, 暗示 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 的硬度很高。泊松比值是 0.3, 这表明 P4132 结构的 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 在弹性形变中体积变化是较大的。德拜温度 Θ_D 为 85 K。随着压强的增大晶体的不可压缩性增强。计算得出 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 的 B/G 值为 2.26, 说明 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 是延性材料。电子性质的分析表明, 零压下 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 是金属。 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 晶体中即存在着强共价键又存在金属键。

在第 10 章, 我们对半导体 Si 的物性进行了研究。确定了立方结构的 Si 是稳定结构, 弹性各向异性分析表明, Si 具有小的弹性各向异性特征。电子特征分析表明, Si 是半导体, 是间接能隙, 在价带顶附近, 能带色散较大, 表明电子非局域性。Si-s 远离价带顶, 价带顶附近主要由 Si-p 贡献, 这表明 s、p 轨道之间没有强的杂化。

在附录中我们列出了一些常用的化合物的晶格结构。

参 考 文 献

- [1] 谢禹. 碱金属高压相变的第一性原理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [2] McMillan P F. Materials science: disciplines bound by pressure [J]. Nature, 1998, 391 (6667): 539~540.
- [3] Hemley R J, Ashcroft N W. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences [J]. Physics Today, 1998, 51 (8): 26~32.
- [4] Vohra Y K, Xia H, Luo H, et al. Optical properties of diamond at pressures of the center of earth [J]. Applied Physics Letters, 1990, 57 (10): 1007~1009.
- [5] 李延龄. 高压下新材料物性的第一性原理研究 [D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2009.
- [6] 刘海平. 高压下钒的结构相变的第一性原理计算研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2008.
- [7] Choi H C, Shim J H, Min B I. Electronic structure and magnetic properties of spinel ZnMn_2O_4 under high pressure [J]. Phys. Rev. B, 2006, 74 (17): 3840~3845.
- [8] Tsuchiya T, Wentzcovitch R M, Da Silva C R S, et al. Pressure induced high spin to low spin transition in magnesiowüstite [J]. Phys. Stat. Sol. B, 2006, 243 (9): 2111~2116.
- [9] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [10] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, et al. Transparent dense sodium [J]. Nature, 2009, 458 (7235): 182~185.

- [11] Bazhiron T, Noffsinger J, Cohen M L. Superconductivity and electron-phonon coupling in lithium at high pressures [J]. *Physical Review B*, 2010, 82 (82): 1616~1622.
- [12] Hanfland M, Syassen K, Christensen N E, et al. New high-pressure phases of lithium [J]. *Nature*, 2000, 408 (6809): 174~178.
- [13] Fortov V E, Yakushev V V, Kagan K L, et al. Anomalous electric conductivity of lithium under quasi-isentropic compression to 60GPa (0.6 Mbar) . Transition into a molecular phase? [J]. *JETP Lett.*, 1999, 70 (9): 628~632.
- [14] Hanfland M, Loa L, Syassen K. Sodium under pressure: bcc to fcc structural transition and pressure-volume relation to 100GPa [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (18): 184109.
- [15] Gregoryanz E, Degtyareva O, Somayazulu M, et al. Melting of dense sodium [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 (18): 185502.
- [16] Cuñā A, Aguiar I, Gancharov A, et al. Correlation between growth orientation and growth temperature for bismuth tri-iodide films [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2004, 39 (10): 899~905.
- [17] Cuñā A, Noguera A, Saucedo E, et al. Growth of bismuth tri-iodide platelets by the physical vapor deposition method [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2004, 39 (10): 912~919.
- [18] Wyckoff R W G. Crystal structures [M]. New York: Interscience, 1964.
- [19] Trotter J, Zobel T. The crystal structure of SbI_3 and BiI_3 [J]. *Z. Kristallogr*, 1966, 123 (1): 67~72.
- [20] Keller L, Nason D. Review of X-ray powder diffraction data of rhombohedral bismuth tri-iodide [J]. *Powder Diffraction*, 1996, 11 (2): 91~95.
- [21] Krylova N O, Shekhmametev R I, Gurgenebekov M Y. Indirect transitions and the optical spectrum of BiI_3 crystals at low-temperatures [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1975, 38 (5): 545~547.
- [22] Watanabe K, Karasawa T, Komatsu T, et al. Optical properties of extrinsic two-dimensional excitons in BiI_3 single crystals [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1986, 55 (3): 897~907.
- [23] Kaifu Y. Excitons in layered BiI_3 single crystals [J]. *J. Lumin.*, 1988, 42 (2): 61~81.
- [24] Kaifu Y, Komatsu T. Optical properties of bismuth tri-iodide single crystals. : II. Intrinsic absorption edge [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1976, 40 (5): 1377~1382.
- [25] Schlüter M, Cohen M L, Kohn S E, et al. Electronic structure of BiI_3 [J]. *Phys. Status Solidi b*, 1976, 78 (2): 737~747.
- [26] Yorikawa H, Muramatsu S. Theoretical study of crystal and electronic structures of BiI_3 [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2008, 20 (32): 325220.
- [27] Lifshitz E, Bykov L. Continuous-wave, microwave-modulated, and thermal-modulated photoluminescence studies of the BiI_3 layered semiconductor [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 (14): 4894~4899.
- [28] Virko S, Petrenko T, Yaremko A, et al. Density functional and ab initio studies of the molecular structures and vibrational spectra of metal triiodides, MI_3 ($\text{M}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2002, 582 (1): 137~142.
- [29] Molnár J, Kolonits M, Hargittai M, et al. Molecular structure of SbI_3 and BiI_3 from combined electron diffraction and vibrational spectroscopic studies [J]. *Inorg. Chem.*, 1996, 35 (26):

7639~7642.

- [30] Sobolev V Val, Pesterev E V, Sobolev V V. Fine structure of the optical spectra of bismuth triiodide [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2003, 70 (5): 748~752.
- [31] 辛森, 郭玉国, 万立骏. 高能量密度锂二次电池电极材料研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41 (8): 1229~1239.
- [32] 廖文明, 戴永年, 姚耀春, 等. 4 种正极材料对锂离子电池性能的影响及其发展趋势 [J]. *材料导报*, 2008, 22 (10): 45~49.
- [33] 储艳秋. 锂离子电池薄膜电极材料的制备及其电化学性质研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2003.
- [34] Wang X M, Tatsuo N, Isamu U. Lithium alloy formation at bismuth thin layer electrode and its kinetics in propylene carbonate electrolyte [J]. *J. Power Sources*, 2002, 104 (1): 90~96.
- [35] Villars P, Calvert L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases [M]. *Metals Park: American Society for Metals*, 1985.
- [36] Leonova M E, Sevast'yanova L G, Gulish O K, et al. New cubic phases in the Li-Na-Sb-Bi system [J]. *Inorg. Mater.*, 2001, 37 (12): 1270~1273.
- [37] Richardson T J. New electrochromic mirror systems [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 165 (1): 305~308.
- [38] Leonova M E, Bdikin I K, Kulinich S A, et al. High-pressure phase transition of hexagonal alkali pnictides [J]. *Inorg. Mater.*, 2003, 39 (3): 266~270.
- [39] Sangster J, Pelton A D. The Bi-Li (bismuth-lithium) system [J]. *J. Phase Equilibria*, 1991, 12 (4): 447~450.
- [40] Kalarasse L, Bennecer B, Kalarasse F, et al. Pressure effect on the electronic and optical properties of the alkali antimonide semiconductors Cs_3Sb , KCs_2Sb , CsK_2Sb and K_3Sb : Ab initio study [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, 71 (12): 1732~1741.
- [41] Foster M S, Wood S E, Crouthamel C E. Thermodynamics of binary alloys. I. The lithium-bismuth system [J]. *Inorg. Chem.*, 1964, 3 (10): 1428~1431.
- [42] Zintl E, Brauer G. Konstitution der lithium-wismut-Legierungen [J]. *Z. Elektrochem.*, 1935, 41 (5): 297~303.
- [43] Tegze M, Hafner J. Electronic structure of alkali-pnictide compounds [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1992, 4 (10): 2449~2474.
- [44] Jellison G E, Ramey J O, Boatne L A. Optical functions of BiI_3 as measured by generalized ellipsometry [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59 (15): 9718~9721.
- [45] Bercegeay C, Bernard S. First-principles equations of state and elastic properties of seven metals [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72 (21): 214101.
- [46] Souvatzis P, Delin A, Eriksson O. Calculation of the equation of state of fcc Au from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73 (5): 054110.