

文章编号: 1000-324X(2007)02-0193-08

材料压电性能的第一性原理计算回顾与展望

忻 隽, 郑燕青, 施尔畏
(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 第一性原理计算方法已被广泛应用于材料科学的各个领域. 大多数第一性原理计算都是基于密度泛函理论进行的. 本文从密度泛函理论的基本原理出发, 对第一性原理计算的理论基础作了详细的总结, 并介绍了如何使用密度泛函微扰理论计算材料的压电、介电张量、机电耦合系数以及如何用现代极化理论计算材料的压电性能. 对近期发表的材料压电性能第一性原理计算方面的文献进行了回顾与总结. 最后总结了目前材料压电性能计算方面存在的问题并对其发展前景进行了展望.

关 键 词: 第一性原理计算; 压电; 密度泛函

中图分类号: TM22, O782 **文献标识码:** A

Review and Prospect of First-principles Calculations on Piezoelectric Materials

XIN Jun, ZHENG Yan-Qing, SHI Er-Wei
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The first-principles calculations were widely used in many different fields of materials science. Most of the calculations were based on the density functional theory. Starting from the density functional theory (DFT), we first summarized the theory of first-principles calculations in detail, then we introduced how to get the piezoelectric constants, dielectric constants *etc* by using the density functional perturbation theory (DFPT) and the Berry-phase theory. We summarized the recent literatures about the first-principles calculations of piezoelectric properties. In the end we summed up the problem existed nowadays and foresaw the future.

Key words first-principles calculation; piezoelectricity; DFT

1 引言

压电材料在国民经济的各个领域内都有广泛的应用, 它可以被用来制造超声器件、换能器、滤波器、传感器, 是一种关键材料. 压电材料从发现到现在已经有一百多年的历史了, 但是如何探索新型的高性能压电材料这一问题却依旧困扰着人们. 寻找新型材料的传统方法, 不但需要消耗大量的人力物力而且效率相当低下. 随着现代计算机技术的飞速发展, 使用现代计算技术用第一性原理从分子原子的层面来计算材料的物理性能已成为可能, 这无疑给如何寻找新型高性能压电材料提供了一条新的途径. 通过计算来获得材料的各种物理性能参数可以有效地节省探索新材料的过程中所需的人力物力资源, 所以通过第一性原理计算来寻找新型的高

性能压电材料是一种很好的方法.

2 基于密度泛函理论的第一性原理计算

所谓第一性原理计算就是指只使用最基本的物理参数而不依赖于任何经验参数, 通过量子力学的密度泛函理论来预测微观体系的状态和性质^[1]. 近年来, 基于密度泛函理论的第一性原理计算已被广泛地应用于各种材料的计算中, 成为材料计算科学的核心技术.

2.1 密度泛函理论 (density function theory)

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理^[2,3]

密度泛函理论认为多粒子体系的基态物理性质可以用电子密度函数来表示, 也就是说将总能量 E 表示成电子密度的泛函. Hohenberg 和 Kohn 基于他们的非均匀电子气理论于 1964 年提出了 Hohenberg-

收稿日期: 2006-03-27, 收到修改稿日期: 2006-06-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50242007); 中国科学院知识创新工程; 国家 863 计划 (2006AA03Z0423)

作者简介: 忻 隽 (1983-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 郑燕青. E-mail: bbo@sunm.shcnc.ac.cn

Kohn 理论:

a. 不考虑自旋的费米子系统其基态能量是粒子数密度函数的唯一泛函 $E[n]$.

b. 体系的基态本征能量等于 $E[n]$ 在粒子数不变的情况下对 n 所取的极小值. Hohenberg 和 Kohn 还证明了体系能量 $E[n]$ 对于粒子密度函数的形式为:

$$E[n] = F[n] + \int n(r)V(r)dr$$

其中 $F[n]$ 与外势场无关. 密度泛函理论大大简化了通过量子力学解决多粒子体系的物质基态问题. 因为它用只需 3 个变量描述的电荷密度代替了原本需要用 $3N$ 个变量描述的波函数, 从而使求解问题大大简化.

2.1.2 Kohn-Sham 方程^[3]

$$E[n] = F[n] + \int n(r)V(r)dr \quad (1)$$

显然, 确定 $F[n]$ 的具体形式是密度泛函理论中最为重要的部分. Hohenberg 和 Kohn 虽然证明了能量 $E[n]$ 可以表示为粒子密度函数的泛函, 但是并未给出 $F[n]$ 的具体形式. 直到 1965 年, Kohn 和 Sham 才解决了这一问题^[3].

Kohn 和 Sham 首先假设 $F[n]$ 可以写成^[3]:

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(n) \quad (2)$$

其中 $T_0[n]$ 表示不考虑相互作用时体系的动能, $E_{xc}(n)$ 称为“交换关联能”, 它也是电子密度分布的泛函. 引入一组电子波函数 $\Psi(r)$, 则 $n(r)$ 和 $T_0[n]$ 可以分别表示为^[3]:

$$n(r) = 2 \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} |\Psi_n(r)|^2 \quad (3a)$$

$$T_0[n] = -2 \frac{\hbar}{2m} \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \int \Psi^*(r) \nabla^2 \Psi(r) dr \quad (3b)$$

若将式 (3) 代入式 (1) 则得:

$$E[n] = -2 \frac{\hbar}{2m} \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \int \Psi^*(r) \nabla^2 \Psi(r) dr + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + \int n(r)V(r)dr + E_{xc}(n) \quad (4)$$

要使 $E[n]$ 取极小值需求解以下 Kohn-Sham 方程:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \nu_{ks}(r) \right) \Psi_n(r) = E_n \Psi_n(r) \quad (5)$$

其中

$$\nu_{ks}(r) = \nu(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (6)$$

显而易见, 式 (5) 具有非线性 Schrödinger 方程的形式, 其势能通过电子电荷密度分布与其本征函数相联系. 也就是说, 一旦交换关联能 $E_{xc}(n)$ 被确定, 方程就可以通过一系列的自洽方法得到求解.

2.2 交换关联能的确定 — 局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA)

在密度泛函理论计算中, 唯一不确定的因素就是交换关联能 $E_{xc}(n)$. 局域密度近似是目前使用最广泛的一种近似, Kohn 和 Sham 最早的时候便是使用的这种近似, 这种近似假设空间某点的交换关联势只与该点的电荷密度相关, 并且其值等于相同密度的均匀电子气的交换关联势^[3,4].

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(r)d^3r \quad (7)$$

其中 ε_{xc} 代表密度为 n 的均匀电子气中单个粒子的交换关联能. 若将式 (7) 代入式 (6) 中则此时

$$\nu_{ks}(r) = \nu(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \left(\varepsilon_{xc}(n) + (n) \frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)} \quad (8)$$

LDA(local density approximation) 是一种极其简单的近似, 它只适用于与均匀电子气相类似或者空间电荷密度缓慢变化的系统, 然而它却获得了巨大的成功. 用 LDA 计算所得到的键长, 声子频率等参数和实验都只有百分之几的误差. 然而, LDA 的缺点也是显而易见的. 例如用 LDA 计算所得到的晶格常数总是存在误差. 而且 LDA 无法用来很好的描述强关联系统. 但 LDA 依然是目前使用最为广泛的一种近似.

近年来, 广义梯度近似 GGA(generalized gradient approximation) 正日益受到人们的关注. 和传统的 LDA 近似相比, GGA 更进一步考虑了附近的电荷密度对交换关联能的影响. 例如考虑电荷密度的一级梯度的影响^[5].

$$\varepsilon_{xc}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n) \quad (9)$$

GGA 在计算晶格常数时在计算精度上比 LDA 有了一定的提高, 但是和实验结果相比, 其值依然存在误差. 通常来说 GGA 比 LDA 更适合于非均匀密度体系的计算^[5].

近年来, 在报道中也有使用计权密度近似 WDA(weighted density approximation) 来处理交换关联能的^[6,7], 并且获得了很好的计算结果. 但是就目前而言, WDA 仍未被广泛地采用.

2.3 总能量的计算

2.3.1 自洽计算

第一性原理计算最直接的应用就是计算系统的总能量^[8]. 显然式 (5) 中 $\nu_{ks}(r)$ 是电荷密度 $n(r)$ 的函数, 若先假定一个电荷密度值并将其代入式 (8) 则可以计算出 $\nu_{ks}(r)$, 再将计算所得的 $\nu_{ks}(r)$ 代入式

(5), 求解式 (5), 得到新的 $n(r)$ 值, 将所得值再代入式 (8) 获得新的 $\nu_{ks}(r)$, 再将其代入求解式 (5), 如此反复叠代求解直到最后 $n(r)$ 收敛为止 (此时 $n(r)$ 不再变化). 至此通过式 (4) 便可以求解系统的总能量了.

2.3.2 赝势法和全电子法

若能求解式 (5) 便能确定基态的能量. 在 LDA 下求解式 (5) 则还需确定 $v(r)$. 通常来说, $v(r)$ 的形式有两种确定方法, 即赝势法和全电子法. 最早使用的方法是线性缀加平面波法 LAPW^[9] (linear augmented plane-wave), 后来才有了线性丸盒轨道法 LMTO (linear muffin-tin orbital)、超软赝势法 USPP (ultrasoft pseudopotential)、模守恒赝势法 NCPP^[10] (norm-conserving pseudopotential) 等. LAPW、LMTO 属于全电子法, 通常使用丸盒势将空间分为两个区域, 在原子附近的球状区, 通常使用径向函数来展开波函数而在其它区域则使用其它函数. 赝势法则不同, 它始终使用平面波作为基函数进行展开. 相比 LAPW、LMTO 等精度较高的第一性原理计算而言, 平面波赝势方法是计算量比较小的方法, 平面波赝势法由于避开了波函数振荡最强烈的原子核芯区域因此大大降低了计算所需的截止能, 提高了计算效率. 所以平面波赝势法特别适合于原胞中所含原子数很多的较大体系的计算.

2.3.3 平面波和赝势

改变原子的化学环境时, 只有价电子的波函数会发生改变而原子内层的电子波函数并不会发生显著的改变. 也就是说对于一个原子来说, 只有其价电子具有化学活性^[11,12]. 赝势, 顾名思义是一种假的人造势, 赝势近似假设原子的内层电子都被“冻结”在原子的核心部分, 而将原子核以及芯电子对价电子的库仑势同步改变成某种只对价电子起作用的等效势场. 赝势对应的 Schrödinger 方程与真实势对应的 Schrödinger 方程应有相同的能量本征值.

平面波方法是最早被应用的方法之一, 而且时至今日依然被广泛地使用^[13]. 平面波方法有很多吸引人的优点, 如平面波使用简便, 不随原子位置而发生偏移. 只需通过调整动能截断能的大小来增加平面波基函数的数量就可以检验其收敛性. 从数学的角度来分析, 平面波方法是应用于晶体的最好的方法之一, 可是要想将原子核部分用平面波基展开其效率将是极其低下的. 所以在实际应用中, 平面波方法总是要和赝势结合使用以避免电子波函数振荡最为激烈的原子核部分^[14].

2.3.4 固溶体

现实中, 晶格中的一个格点常数被两种原子占

据, 形成固溶体晶体. 往往很多固溶体材料又能提供人们需要的性能, 因此如何用第一性原理计算来处理固溶体是十分值得研究的问题. 通常来说, 要直接对固溶体进行第一性原理计算有两种方法可供选择, 使用最广泛也是最直接的方法就是使用“超胞”进行计算, 超胞计算就是使用多个原胞来模拟固溶体的实际情况, 另一种方法就是使用 VCA (Virtual Crystal Approximation) 方法.

所谓的 VCA 方法就是指建造一个虚拟的晶胞来代替原有的固溶体晶胞, 从而能使计算在一个晶胞的范围内完成. 使用 VCA 的方法进行计算能大大节约计算资源, 但其在精度上不如使用超胞计算.

3 材料压电性能的第一性原理计算

到上世纪 90 年代中期, 通过 DFPT 理论已经可以计算压电常量, 但是如何计算极化本身却一直困扰着人们, 直到 1993 年现代极化理论的确立才解决了这一问题^[15], 使计算极化成为可能.

3.1 压电常量

压电性是一种十分重要的材料性能, 压电常量有 d 、 h 、 g 、 e 四类, 它们是联系力学量与电学量的三阶张量. 对应力和应变采用单下标 (Voigt 记法) 则矩阵元分别为 $d_{\alpha j}$ 、 $h_{\alpha j}$ 、 $g_{\alpha j}$ 和 $e_{\alpha j}$. 其中下标 α 表示电学量方向而 j 表示力学量方向^[16]. 压电应力常量 $e_{\alpha j}$ 表示电场为零时极化分量 P_{α} 对应应变分量 X_j 的变化率:

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial X_j} \right|_{E=0} \quad (10)$$

无限大完美单畴晶体的压电性称为本征压电性; 而畴壁运动、缺陷或某些特定的微观结构等因素引起的压电性称为非本征压电性. 实际材料的压电性是这两部分贡献的和. 有时材料的非本征压电性非常的大, 甚至与本征贡献相接近^[17]. 目前第一性原理的计算还无法计入样品缺陷等因素, 只能计算本征压电性.

有时为了确定压电性能的微观来源常将宏观压电常量分解为两部分^[18]:

$$e_{\alpha j} = e_{\alpha j, \text{固}} + e_{\alpha j, \text{内}} \quad (11)$$

$$e_{\alpha j, \text{固}} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial X_j} \right|_{\text{固}} \quad (12)$$

$$e_{\alpha j, \text{内}} = \frac{e}{\Omega} \sum_m \sum_{i=1}^3 \alpha_i Z_{m, \alpha i}^* \frac{\partial U_{m, i}}{\partial X_j} \quad (13)$$

其中 $e_{\alpha j, \text{固}}$ 表示离子均匀应变对压电性的贡献, $e_{\alpha j, \text{内}}$ 表示离子内应变对压电性的贡献. 式 (13)

中 $U_{m,j}$ 表示第 m 个离子位置坐标的 j 方向分量, $Z_{m,\alpha i}$ 为 Born 有效电荷, 它表示在其他离子固定, 外场为零的条件下, 第 m 个离子在 j 方向发生单位位移所引起的电偶极矩在 α 方向分量的改变.

3.2 用 DFPT 计算材料的介电、弹性及压电张量

密度泛函微扰理论 (DFPT) 在计算材料的介电和压电性能方面都获得了巨大的成功. 利用密度泛函微扰理论无需进行多次的基态计算便能直接得到响应函数的值. 根据密度泛函微扰理论, 若将原子位置 u_m 、应变 X_j 和电场 E_i 作为微扰项来处理, 则可以将能量 U 展开为 u 、 X 、 E 的函数, 材料的极化率、弹性张量和压电张量分别可由下式进行计算^[19]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \tilde{\chi}_{\alpha\beta} + \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} Z_{n\beta} \quad (14)$$

$$C_{jk} = \tilde{C}_{jk} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nk} \quad (15)$$

$$e_{\alpha j} = \tilde{e}_{\alpha j} + \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nj} \quad (16)$$

其中 $\chi_{\alpha\beta}$ 为极化率, C_{jk} 为弹性张量, $e_{\alpha j}$ 为压电张量. 式 (14)~式 (16) 中右边第一项表示原子核固定不动时电子云变化的贡献, 也就是所谓的离子夹持 (Clamped-ion) 部分的贡献. 式 (17)~式 (19) 为其表达式, 可以通过 DFPT 直接求得其结果^[19].

$$\tilde{\chi}_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_{u,\eta} \quad (17)$$

$$\tilde{C}_{jk} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{u,E} \quad (18)$$

$$\tilde{e}_{\alpha j} = - \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \right|_u \quad (19)$$

式 (14)~式 (16) 中右边第二项表示原子位置的应变的贡献. 其中 Z 、 Λ 分别表示 Born 有效电荷张量和力响应内应变张量, K 为力常数矩阵, 都是直接可以从 DFPT 中计算所得的量. 其表达式分别为^[19]:

$$K_{mn} = \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_m \partial u_n} \right|_{E,\eta} \quad (20)$$

$$Z_{m\alpha} = -\Omega_0 \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_m \partial E_\alpha} \right|_\eta \quad (21)$$

$$\Lambda_{mj} = -\Omega_0 \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_m \partial \eta_j} \right|_E \quad (22)$$

3.2.1 介电张量

极化率张量是在应变为零 ($\eta=0$) 的条件下定义的, 与其相联系的介电张量为^[19]:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(\eta)} = \varepsilon_0 (\delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}) \quad (23)$$

其中 ε_0 为真空介电常数. 有时人们对应力为零 ($\sigma=0$) 时的介电常数更为感兴趣, 其表达式为^[19]:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(\sigma)} = \varepsilon_0 (\delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}^{(\sigma)}) \quad (24)$$

由 DFPT 方法可得当 $\sigma=0$ 时^[19]:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(\sigma)} = \chi_{\alpha\beta} + e_{\alpha j} (C^{-1})_{jk} e_{\beta k} \quad (25)$$

3.2.2 弹性刚度张量和弹性顺度张量

$$\text{定义} \quad \beta^{(\eta)} = (\varepsilon^{(\eta)})^{-1} \quad (26)$$

$$\beta^{(\sigma)} = (\varepsilon^{(\sigma)})^{-1} \quad (27)$$

式 (15) 描述的是外电场为零时的弹性刚度张量, 有时候需要电位移矢量为零 ($D=0$) 情况下的弹性刚度张量, 此时其表达式为^[19]:

$$C_{jk}^{(D)} = C_{jk}^{(\varepsilon)} + e_{\alpha j} \beta_{\alpha\beta}^{(\eta)} e_{\beta k} \quad (28)$$

则在电场为零 ($E=0$) 条件下的弹性顺度张量为^[19]:

$$S^{(\varepsilon)} = (C^{(\varepsilon)})^{-1} \quad (29)$$

而电位移矢量为零 ($D=0$) 条件下的弹性顺度张量为^[19]:

$$S^{(D)} = (C^{(D)})^{-1} \quad (30)$$

3.2.3 压电张量

e 张量的计算方法已经在式 (16) 中给出, 通过 e 张量和弹性顺度张量, d 张量可表示为^[19]:

$$d_{\alpha j} = S_{jk}^{(\varepsilon)} e_{\alpha k} \quad (31)$$

利用式 (26) 和式 (27) 定义的 β , 则剩余的压电张量也可以被表示, 其表达式如下^[19]:

$$g_{\alpha j} = \beta_{\alpha\beta}^{(\sigma)} d_{\beta j} \quad (32)$$

$$h_{\alpha j} = \beta_{\alpha\beta}^{(\eta)} e_{\beta j} \quad (33)$$

引入位置响应内应变张量 Γ_{mj} , 令 $\Gamma_{mj} = (k^{-1})_{mn} \Lambda_{nj}$ 代入式 (16) 中得:

$$e_{\alpha j} = \tilde{e}_{\alpha j} + \Omega_0^{-1} Z_{mi} \Gamma_{mj} \quad (34)$$

利用式 (34), 可以将压电性能的具体贡献归结到每个原子上, 这对于分析材料压电性能产生的微观机理是十分有意义的.

3.2.4 机电耦合系数

机电耦合系数是压电材料的一个重要参数, 通常其定义方法如下式:

$$k_{\alpha j} = \frac{|d_{\alpha j}|}{\sqrt{\varepsilon_{\alpha\alpha}^{(\sigma)} S_{jj}^{(E)}}} \quad (35)$$

3.3 由 Berry 相方法 (现代极化理论) 计算压电系数

材料的压电系数和 Born 有效电荷分别是自发极化对应变以及位置的一阶变化. 1972 年 Martin 证明了压电性是一种与材料形状大小无关的宏观性能^[20]. 1993 年 King smith 和 Vanderbilt 发展了极化的 Berry 相理论 (现代极化理论), 提供了直接计算电子极化的方法^[15]. 在量子力学图像中, 电荷密度带有波函数模的信息, 而流则对应着波函数的相位信息^[21]. Berry 相理论认为, 在外电场为零时任意两个晶体态之间的极化变化对应着一个几何相位 (Berry-phase). 基于极化的 Berry 相理论, 压电常数可以直接通过式 (36) 进行求解^[22]:

$$e_{ij} = \frac{1}{2\pi\Omega} \sum_{\alpha} R_{\alpha i} \frac{d}{d\eta_j} (\Omega G_{\alpha} \cdot P) \quad (36)$$

上式中 Ω 代表晶胞体积, R 为格矢, G 为倒格矢, η 代表宏观应变. 根据 Berry 相理论^[22]:

$$P = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{\Omega} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha} R_{\alpha} \quad (37)$$

$$\phi_{\alpha} = \Omega_{BZ}^{-1} \sum_n \int_{BZ} d^3k \langle u_{nk} | -iG_{\alpha} \cdot \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad (38)$$

式 (38) 中 u_{nk} 为 Bloch 函数. Vanderbilt 已经证明通过式 (36) 所求得的压电系数就是所谓的“正确”的压电系数^[22], 因此要确定压电系数就要先求得 Berry 相随材料形变的变化^[22]. 实际计算中先计算参考结构中的 P^{ref} , 然后对其施加一定应变, 计算其有应变时的 P^{η} , 通过计算其斜率来近似计算压电系数^[23,24]. 虽然基于现代极化理论的方法不如微扰理论方法普适, 但是它实现起来更简单, 计算量也比较小^[21].

4 材料压电性第一性原理计算现状

将第一性原理计算应用在铁电体中开始于上世纪 90 年代初, 而用来计算材料的压电性能更是只有短短的 8 年时间^[24], 但是已有很多通过第一性原理来计算材料压电性能的文献报道.

4.1 晶胞参数的计算

要对材料的压电性能进行第一性原理计算, 首先需要先计算其晶胞参数以进行结构优化. 对于压电性能这样对材料结构依赖很大的材料物理性能而言, 晶胞参数的计算精度将对压电系数的计算精度产生巨大的影响. 因此若是晶胞参数无法得到准确的计算结果, 那么接下来对材料压电性能的计算也是毫无意义的. 从目前所有的文献报道来看, 对材料压电性能的第一性原理计算主要还是使用的 LDA 和 GGA 来处理交换关联势. 使用这两种不同的近似对晶胞参数的计算结果也产生了不同的影响, 从表 1 的比较中我们不难发现, 使用 LDA 来处理交换关联势时, 计算所得的晶胞参数总是比实验值要偏小 1%~2%. 与之相反, 使用 GGA 来处理交换关联势时, 所得的晶胞参数值总要比实验值偏大 1% 左右.

Zorodbu 等^[25] 同时使用了两种交换关联能近似来计算 AlN、GaN 和 InN 的晶胞参数, 并对其结果进行了对比. 结果发现使用 GGA 能取得比 LDA 更为理想的计算值. Veithen 等^[26] 也同样采取了这两种不同的近似计算了 LN 的晶胞参数, GGA 同样获得了比 LDA 更为精确的结果. 用 GGA 计算的 LN 其与实验的误差仅为 0.5% 而使用 LDA 的计算结果误差达到了 1.6%. Wu 等^[7] 也同时使用了这两种不同近似计算了一些钙钛矿铁电体的晶胞参数. 同样 GGA 给出了更为准确的结果, 使用

GGA 所得的晶胞参数和实验值的误差都很好地控制在 1% 以内, 而与此同时使用 LDA 所得的晶胞参数其误差却都在 1% 以上. 另外需要指出的是文献 [7] 的作者也同时使用了 WDA 来处理交换关联势, 使用 WDA 所得的晶胞参数值是在这三种近似中与实验值符合的最好的.

4.2 压电性能的计算

表 2 对近年来对材料压电性能进行第一性原理计算的典型文献进行了总结列表.

Wu 等^[23] 使用 LAPW 的方法在 LDA 近似下对 PZT 的压电性能进行了计算. 计算压电张量的电子部分的贡献时使用的是 Berry 相的方法. 分别对四方晶系以及单斜晶系两种不同结构的 PZT 的 e 张量进行了计算. 其中对于四方晶系 (P4mm)PZT 50/50 ($c/a=1.045$) 计算所得的 $e_{33}=4.18$, $e_{31}=1.96$, $e_{15}=10.9$ 与实验值 $e_{33}=11.3$, $e_{31}=-2.67$, $e_{15}=7.65$ 相比较则分别有 -63%, 171%, 42% 的误差. 对于单斜晶系 Cm PZT 50/50($c/a=1.045$) 而言计算所得的 $e_{33}=12.6$, $e_{31}=-7.87$ 与实验值 $e_{33}=11.3$, $e_{31}=-2.67$ 相比误差分别为 12% 和 195%. 对于单斜晶系 Cm PZT 50/50($c/a=1.025$) 计算得到 $e_{33}=6.15$, $e_{31}=-1.33$. Ramer 等^[27] 使用 VCA 处理确定了 PZT 的成分相界, 并与实验值取得了良好的一致性. 作者所使用的 VCA 并非传统使用的 VCA 方法 (ADVCA), 而是使用的一种称为 RRVCA 的新方法. 文献还对使用这两种 VCA 方法计算所得的晶胞参数结果和使用超胞计算的结果进行了对比. 作者发现使用 RRVCA 能够得到与使用超胞计算一致的结构参数的结果.

Bellaiche 等^[28] 计算了 PZT 固溶体固定温度下的材料特性, 他们使用的是蒙特卡罗的方法来模拟温度特性, 并给出了确定温度下的压电张量随温度变化的曲线. 他们确定了在 $x < 0.47$ 时的正方相和 $x > 0.50$ 时的四方相间还存在一种作为过渡的单斜相. Hemphill^[29] 使用了类似的方法分别计算了有序和无序 PSN 材料固定温度下的特性, 他们使用的是局域密度近似 (LDA) 和超软赝势, 并结合蒙特卡罗方法来模拟材料的温度特性, 给出了材料压电张量和介电张量随温度变化的曲线.

Ramer 等^[30] 提出了一种新的 VCA 方法并将其应用于 PZT 的计算. 作者在文中介绍了四种不同的 VCA 方法的基本思路, 用这四种 VCA 方法分别计算了 PZT, 并对其计算结果进行了比较. 结果发现如果使用第一和第二种方法进行计算, 其基态将是正方相的, 这一结果直接和使用超胞所得结果相矛盾. 而如果使用后两种 VCA 方法, 则其结果是和使用超胞计算相一致的四方相.

Yacoub 等^[31] 分别计算了有序和无序 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$

的压电系数. 作者使用的是局域密度近似 (LDA) 加超胞的方法, 计算压电特性时使用的是现代极化理论. 该文计算了 e_{33} 、 Z_{33} , 发现原子排列会影响压电性, 而且在无序固溶体中, e_{33} 随组成基本呈线性变化. 作者认为这些效应都是由于原子对于宏观应变的弹性响应所引起的.

Bernardini 和 Zoroddu 等^[25,32] 分别计算了 AlN、GaN、InN 的压电常数. Bernardini^[32]

使用局域密度近似加超软赝势的方法. 在压电常数的计算上, 使用的是现代极化理论. 作者计算了 AlN、GaN、InN 的 e_{33} 和 e_{31} , 对于 AlN, 其值分别为 1.46 和 -0.60 与实验值 1.55 和 -0.58 相比, 其误差都在 5% 以内. Zoroddu^[25] 同时使用了 LDA 和 GGA 进行计算, 并将使用这两者计算的结果进行了比较, 发现使用 GGA 能在 III - V 族氮化物的计算中取得更为精确的结果. 使用 LDA 计算

表 1 LDA 和 GGA 下晶胞参数计算结果列表比较
Table 1 Comparison of lattice constants calculated by LDA and GGA

	Material	Calculated			Experience			Error		Ref
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	
LDA	PZT	7.952	8.210	1.033						[27]
	PZT	3.99		1.035			1.02		1%	[34]
	KNbO ₃	3.960			4.016			-1.4%		[7]
	KTaO ₃	3.931			3.983			-1.3%		
	PbTiO ₃	3.894			3.969			-1.9%		
	BaTiO ₃	3.951			4.000			-1.4%		
	SrTiO ₃	3.858			3.905			-1.2%		
	Sr ₂ TiO ₄	3.822	12.32	3.223	3.88	12.60	3.247	-1.5%	-2.2%	[42]
	LN	5.067	13.721		5.151	13.876		-1.6%	-1.1%	[26]
	ZnO	3.197	5.166	1.616	3.250	5.210	1.602	-1.6%	-0.8%	[19]
	CdTe	12.194			12.25			-0.5%		[41]
	GaN	5.965						-1%		[35]
	AlN	4.332			4.37			-0.8%		[25]
	GaN	4.446			4.519			-1.6%		
	InN	4.964			4.98			-0.3%		
	AlN	3.069		1.599	3.111		1.601	-1.4%		[32]
	GaN	3.131		1.630	3.189		1.626	-1.8%		
	InN	3.509		1.612	3.538		1.612	-0.8%		
GGA	KNbO ₃	4.018			4.016			0.1%		[7]
	KTaO ₃	4.032			3.983			1.2%		
	PbTiO ₃	3.971			3.969			0.1%		
	BaTiO ₃	4.023			4.000			0.6%		
	SrTiO ₃	3.935			3.905			0.8%		
	LN	5.255	13.791		5.289	13.848		-0.6%	-0.4%	[26]
	AlN	4.390			4.37			0.5%		[25]
	GaN	4.538			4.519			0.4%		
	InN	5.067			4.98			1.7%		
	AlN	3.109		1.599	3.111			-0.03%		[32]
	GaN	3.199		1.634	3.189			0.3%		
	InN	3.585		1.618	3.538			1.3%		

表 2 材料压电性的第一性原理计算参数列表
Table 2 Parameters of piezoelectric properties from first principle calculation

Material	Program	V_{xc}	Method	Result	Others	Ref
PZT		LDA	LAPW	Z^*, e		[23]
PZT		LDA	NCPP	a, c	VCA	[27]
PZT, PMN-PT		LDA	USPP	Z^*, e	Berry-phase	[34]
PbTiO ₃		GGA	LAPW	Z^*, e	Berry-phase	[36]
Ga _{1-x} In _x N		LDA		Z^*, e	Supercell	[31]
NaCoO ₂	ABINIT		NCPP	Z^*, ϵ		[37]
(Ga _{0.5} In _{0.5})N		LDA	USPP	Z^*, e	Berry-phase	[32]
ZnO, BaTiO ₃				ϵ, C, e k		[19]
AlN, GaN, InN	VASP	GGA	USPP	Z^*, e, C	Berry-phase	[25]
AlN, GaN, InN		LDA	USPP	Z^*, e	Berry-phase	[32]
ZnO	CASTEP	LDA	NCPP	Z^*, e, ϵ	Considering temperature and pressure	[38]
ZnO		LDA	FLAPW	Z^*, e		[39]
MnO		LSDA LDA+U SIC		e		[40]
CdTe		LDA	NCPP	e		[41]
BN-based polymers		GGA		e	Berry-phase Design material	[33]

的 AlN、GaN、InN 其晶胞参数误差分别达到 -0.8%、-1.6%、-0.3%。而使用 GGA 计算的晶胞参数其误差为 0.5%、0.4%、1.7%。作者认为在宏观极化、压电张量以及晶格动力学、弹性常数等对结构非常敏感的材料性能的计算上，GGA 更为适宜。

Nakhmanson 等^[33]设计了一种具优异的有压电性能和热释电性能的氮硼基聚合物材料，并和亚乙烯基氟化物进行了比较。使用的是 GGA 以及模守恒赝势，使用现代极化理论来计算自发极化的变化。结果发现，作者所设计的这种氮硼基聚合物与 PVDF 相比其压电性能要高一倍。加上其与 PVDF 类似的优良的机械性能，作者认为其设计的这种铁电聚合物将有广泛的应用。

5 问题与展望

第一性原理计算在材料科学中正起着越来越重

要的作用。但是也应该认识到，目前第一性原理计算所能达到的水平与最终进行“材料设计”目标之间依然存在较大差距。目前，材料压电性能计算中还存在以下一些问题。

1. 实际压电材料的性能都是和温度密切相关的，压电材料必然是处于一定的温度下工作的。然而目前大多数的第一性原理计算却都是基于 $T=0\text{K}$ 这一假设下进行的，这将无疑会影响计算结果的准确性，使之和实验值产生偏差(实际测量压电系数均非在 0K 下进行)。因此在将来的第一性原理计算中应该设法考虑加入温度的影响。
2. 目前对于“交换关联势”所作的近似(LDA, GGA)对于处理材料的压电性能来说都还存在一些明显的不足，因为用这种近似所预测的晶格常数和实验值相比总存在 1%~5% 的误差，1%~5% 的误差对于材料压电性能这种十分依赖于晶格常数的材料性能来说已经是相当巨大的了，因此仍然需要努力寻找新的更好的近似方法来处理“交换

关联势”。

3. 目前大量文献报道的计算结果依然停留在对已知材料的压电性能的“验算”上,即将计算结果和实验结果进行比较。将来第一性原理计算应该逐步转向对未知材料进行计算,通过对大量材料压电性能的计算,从中筛选出具有优异性能的新压电材料,从而建立一种新的寻找新材料的方法。

4. 对于材料压电性能的微观产生机理仍不明了。例如同种点群结构的材料为何有些压电系数很大而有些很小?通过第一性原理对大量的材料进行计算分析,也许能从中找到规律,这样便能对各种材料的压电性能进行唯像的解释。材料的最终设计才是进行第一性原理计算的最终目的,因此也只有在对压电性能的微观机理做出解释后才能向这一目标迈进一大步。

综上所述,就目前的实际计算方法和硬件基础而言,近期内材料压电性能的第一性原理计算应该主要着眼于通过计算来筛选材料以及通过计算来解释压电性能产生的微观机理解释这两方面。传统探索新压电材料的方法相对于现在的第一性原理计算方法来说需要花费大量的时间和资金。如果先用第一性原理计算方法来进行材料的预筛选,将筛选的结果再用传统方法进行生长将使探索新材料的周期大大缩短,成本大大降低。所以,选取哪些材料体系来进行计算也是应该努力解决的问题。

参考文献

- [1] Bayer L L, Cohen R E, Krakauer H, *et al.* *Ferroelectrics*, 1990, **111**: 1-7.
- [2] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B*, 1964, **136**: 864-871.
- [3] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, 1965, **140**: 1133-1138.
- [4] Slater J. *Phys. Rev.*, 1951, **81**: 385.
- [5] Perdew J P, Barke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett*, 1996, **77**: 3865-3868.
- [6] Mozin I I, Singh D J. *First-principles Calculations for Ferroelectrics*. New York: American Institute of Physics, 1998. 251.
- [7] Wu Z, Cohen R E and Singh D J. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 104112.
- [8] Vanderbilt D. *Curr. Opin. Solid. State. Mater.*, 1997, **2**: 701-705.
- [9] Cohen R E, Krakauer H. *Phys. Rev B*, 1990, **42**: 6416-6423.
- [10] Kerker G P. *Phys. C*, 1980, **13**: 189.
- [11] Fermi. *Nuovo Cimento*, 1934, **11**: 157.
- [12] Phillips J C, Kleinman L. *Phys. Rev*, 1959, **116**: 287.
- [13] Zanger A, Cohen M L. *Phys. C*, 1979, **12**: 4409.
- [14] Pickett W E. *Comput. Phys. Rep.*, 1989, **9**: 115.
- [15] Kingsmith R D, Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**: 1651-1654.
- [16] 张沛霖, 钟维烈, 等. 压电材料与器件物理. 济南: 山东科学技术出版社, 1997. 4.
- [17] Zhang Q M, Wang H, Kim N, *et al.* *Appl. Phys.*, 1993, **75**: 454.
- [18] Cohen R E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **64**: 139-146.
- [19] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D R. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 035105.
- [20] Martin R M. *Phys. Rev. B*, 1972, **5**: 1607.
- [21] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 化学进展, 2005, **17**: 192-202.
- [22] Vanderbilt D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**: 147-151.
- [23] Wu Z, Krakauer H. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**: 014112.
- [24] Bellaiche L. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, **6**: 19-25.
- [25] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**: 045208.
- [26] Veithen M, Ghosez P. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**: 214302.
- [27] Ramer N J, Rappe A M. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**: R743-R746.
- [28] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**: 5427-5430.
- [29] Hemphill R, Bellaiche L, Garcia L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 3642-3644.
- [30] Ramer N J, Rappe A M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**: 315-360.
- [31] Yacoub A AL, Bellaiche L, Wei S. *Phys. Rev. Lett*, 2002, **89**: 057601.
- [32] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**: R10024-R10027.
- [33] Nakhmanson S M, Nardelli M B, Bernholc J. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**: 115504.
- [34] Bellaiche L, Vanderbilt D. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**: 1347-1350.
- [35] Yacoub A AL, Bellaiche L. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 2166-2169.
- [36] Sághi-Szabó G, Cohen R E, Krakauer. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**: 4321-4324.
- [37] Li Z, Yang J, Hou J G, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 144518.
- [38] Hill N A, Waghmare U. *Phys. Rev B*, 2000, **62**: 8802-8810.
- [39] Corso A D, Posternak M, Resta R, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, **50**: 10715-10721.
- [40] Gopal P, Spaldin N A, Waghmare U. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**: 205104.
- [41] Corso A D, Resta R, Baroni S. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**: 16252-16256.