

补充材料

数据论文

纤锌矿铁电材料自发极化强度的本征影响因素*

康瑶¹⁾ 陈健¹⁾ 童祎²⁾ 王新朋²⁾ 段坤¹⁾ 王嘉琪¹⁾

王旭东¹⁾ 周大雨^{1)†} 姚曼^{1)†}

1) (材料科学与工程学院, 大连理工大学, 大连 116081)

2) (苏州实验室, 苏州 215123)

DATA PAPERS

Key Factors of Spontaneous Polarization Magnitude in Wurtzite Materials*

Kang Yao¹⁾ Chen Jian¹⁾ Tong Yi²⁾ Wang Xin-peng²⁾ Duan Kun¹⁾ Wang Jia-qi¹⁾

Wang Xu-dong¹⁾ Zhou Da-yu^{1)†} Yao Man^{1)†}

1)(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116081)

2) (Suzhou Laboratory, Suzhou 215123)

*E-mail: <mailto:zhoudayu@dlut.edu.cn>

*E-mail: <mailto:yaoman@dlut.edu.cn>

表 S1 二元纤锌矿候选材料的带隙

Table S1 Bandgap of binary wurtzite candidate materials

体系	$E_g(\text{eV})$	体系	$E_g(\text{eV})$	体系	$E_g(\text{eV})$
LiCl	5.970	CuCl	0.560	CdS	1.100
LiBr	4.948	CuBr	0.469	CdSe	0.528
LiI	4.396	CuI	1.161	CdTe	0.606
BeO	7.439	ZnO	0.718	InN	0.044
BeS	4.013	ZnS	2.072	InP	0.506
BeSe	3.298	ZnSe	1.176	InAs	0.093
BeTe	2.229	ZnTe	1.087	InSb	0.047
MgO	3.418	GaN	1.717	HgO	<0
MgS	3.393	GaP	1.283	HgS	0.037
MgSe	2.569	GaAs	0.153	HgSe	0.046
MgTe	2.366	GaSb	0.059	HgTe	0.048
AlN	4.056	AgCl	1.307	TlN	0.019
AlP	1.961	AgBr	1.145	TlP	0.048
AlAs	1.680	AgI	1.370	TlAs	0.015
AlSb	0.936	CdO	<0	TlSb	<0

通过带隙筛选的 40 个纤锌矿体系中大部分已有实验或计算证明其热力学稳定^[1,2]，因此，我们没有进行进一步的验证。这里，我们只关注 1 个尚未被证实的体系：MgO。我们使用第一性原理分子动力学方法证明了，纤锌矿结构的 MgO 材料在常温下处于热力学稳定状态，如图 S1 所示。

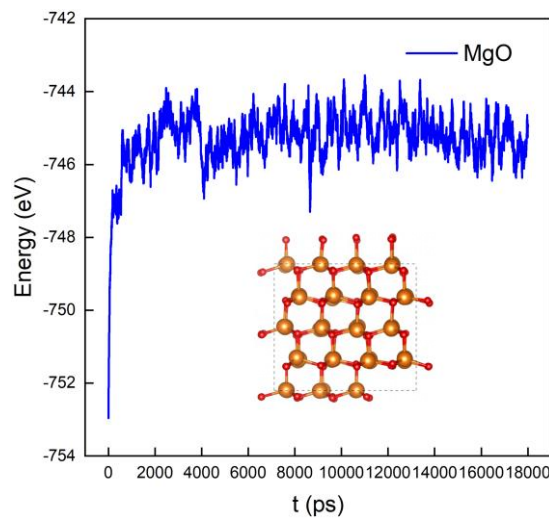


图 S1 MgO 体系的热力学稳定性测试

Figure S1 Thermodynamic stability testing of MgO

表 S2 三元纤锌矿候选材料的带隙

Table S2 Bandgap of ternary wurtzite candidate materials

体系	$E_g(\text{eV})$	体系	$E_g(\text{eV})$	体系	$E_g(\text{eV})$	体系	$E_g(\text{eV})$
LiCuCl	1.451	MgCdSe	1.295	GaInSb	<0	ZnSSe	1.376
LiCuBr	1.237	MgCdTe	1.240	GaTlP	0.071	ZnSTe	0.237
LiCuI	1.635	MgHgS	0.761	InScN	1.374	ZnSeTe	0.439
LiAgCl	2.380	MgHgSe	0.261	InTlP	0.036	CdSSe	0.671
LiAgBr	2.082	MgHgTe	0.234	LiClBr	5.105	CdSTe	0.034
LiAgI	2.156	ZnCdS	1.307	LiClI	3.941	CdSeTe	0.167
CuAgCl	0.329	ZnCdSe	0.616	LiBrI	4.093	HgSSe	<0
CuAgBr	0.398	ZnCdTe	0.612	CuClBr	0.493	HgSTe	<0
CuAgI	1.029	ZnHgS	0.375	CuClI	0.518	HgSeTe	<0
BeMgO	4.481	ZnHgSe	0.136	CuBrI	0.622	AlNP	<0
BeMgS	3.619	ZnHgTe	0.083	AgClBr	1.180	AlNAs	<0
BeMgSe	2.587	CdHgS	0.180	AgClI	1.055	AlNSb	<0
BeMgTe	2.089	CdHgSe	0.076	AgBrI	1.122	AlPAs	1.708
BeZnO	2.141	CdHgTe	0.102	BeOS	1.980	AlPSb	0.200
BeZnS	3.105	AlScN	3.214	BeOSe	0.491	AlAsSb	0.234
BeZnSe	2.115	AlGaN	2.701	BeOTe	<0	GaNP	<0
BeZnTe	1.759	AlGaP	1.532	BeSSe	3.334	GaNAs	<0
BeCdS	1.840	AlGaAs	0.585	BeSTe	1.830	GaNSb	<0
BeCdSe	1.184	AlGaSb	0.062	BeSeTe	2.168	GaPAs	0.694
BeCdTe	1.268	AlInN	0.875	MgOS	1.511	GaPSb	<0
BeHgS	0.753	AlInP	1.462	MgOSe	0.394	GaAsSb	<0
BeHgSe	0.192	AlInAs	0.363	MgOTe	<0	InNP	<0
BeHgTe	0.309	AlInSb	0.176	MgSSe	2.759	InNAs	<0
MgZnO	1.720	AlTlP	0.317	MgSTe	1.490	InNSb	<0
MgZnS	2.383	GaScN	2.056	MgSeTe	1.733	InPAs	0.037
MgZnSe	1.549	GaInN	0.201	ZnOS	0.045	InPSb	<0
MgZnTe	1.216	GaInP	0.490	ZnOSe	<0	InAsSb	<0
MgCdS	1.915	GaInAs	<0	ZnOTe	<0		

表 S3 二元纤锌矿体系的自发极化强度

Table S3 Spontaneous polarization magnitude of binary wurtzite candidate materials

体系	$P_s(\text{C/m}^2)$	文献	体系	$P_s(\text{C/m}^2)$	文献
LiCl	0.290	—	ZnSe	0.559	0.61 ^[1]
LiBr	0.256	—	ZnTe	0.484	0.52 ^[1]
LiI	0.218	—	GaN	1.311	1.24 ^[1] 1.312 ^[4]
BeO	1.217	1.15 ^[1]	GaP	0.919	0.69 ^[1]
BeS	0.784	0.65 ^[1]	GaAs	0.841	0.68 ^[1]
BeSe	0.692	0.56 ^[1]	GaSb	0.721	0.60 ^[1]
BeTe	0.583	0.39 ^[1]	AgCl	0.249	0.30 ^[1]
MgO	0.732	0.67 ^[1]	AgBr	0.230	0.30 ^[1]
MgS	0.539	0.53 ^[1]	AgI	0.210	0.27 ^[1]
MgSe	0.497	0.49 ^[1]	CdS	0.512	0.60 ^[1]
MgTe	0.428	0.43 ^[1]	CdSe	0.471	0.60 ^[1]
		1.21 ^[1]			
AlN	1.326	1.328 ^[3] 1.350 ^[4]	CdTe	0.419	0.51 ^[1]
					1.08 ^[1] 1.028 ^[4]
AlP	0.907	0.73 ^[1]	InN	1.024	
AlAs	0.840	0.65 ^[1]	InP	0.776	0.72 ^[1]
AlSb	0.717	0.47 ^[1]	InAs	0.713	0.64 ^[1]
CuCl	0.320	0.40 ^[1]	InSb	0.629	0.48 ^[1]
CuBr	0.288	0.38 ^[1]	HgS	0.501	—
CuI	0.251	0.27 ^[1]	HgSe	0.457	—
ZnO	0.817	0.94 ^[1]	HgTe	0.409	—
ZnS	0.622	0.65 ^[1]	TlP	0.734	—

值得注意的是, Moriwake 等人^[1]的工作与本文使用的计算方法不同, 故存在一定数值上的差异, 但自发极化强度的趋势变化保持一致。

特征的提取方法:

首先,组成元素的不同是导致纤锌矿材料的结构和性质发生变化的根本原因。本文考虑了 16 种元素基本属性^[5,6], 陈列于表 1。由于三元体系中阴离子和阳离子的不同, 在每个体系中提取了所有元素性质的最大值 (Amax、Bmax)、最小值 (Amin、Bmin) 和平均值 (Aave、Bave) 值。此外, 还分析了同一四面体内阴离子和阳离子性质的差值和比值, 并对整个体系的两个四面体进行了统计分析, 记为 (A-B) max、(A-B) min、(A-B) ave、(A/B) max、(A/B) min 和 (A/B) ave, 我们称这种特征构造方法为四面体统计分析, 并应用于后续针对四面体性质的特征提取。由上述特征提取方法, 整理得到 181 个元素基本属性特征 (价电子没有进行统计分析, 因为同一体系的价电子是恒定的)。

另外, 纤锌矿材料的晶体结构参数是一种关键的特征, 它集中反映了影响因素的复杂相互作用。本文对晶胞的整体结构参数和晶胞内部四面体的参数进行了分析。首先, 提取晶胞参数以及体系的体积和底面积。其次, 对纤锌矿结构单胞内的两个四面体提取可能影响 P_s 的特征, 如四面体的高度、体积以及内部阳离子到四面体底部的距离, 分别记为 H_{tetra} 、 V_{tetra} 和 d , 如表 2 所示。此外, 还分析了内部阳离子到四面体底部的距离与四面体高度的比值, 这个比值被定义为四面体内部曲折度, 用 μ 表示。此外, 每个四面体内的四个键被分为平行于 z 轴的轴向键 (a-Bond) 和四面体底部的平向键 (e-Bond), 这里对 e-Bond 的描述是基于四面体底部三个键的平均值。本文对每个四面体内的 a-Bond 和 e-Bond 之间的差值和比值以及整个体系所有键的平均值进行了进一步的分析。这些晶体结构和四面体结构参数归纳于表 2, 共得到 47 个晶体结构特征。

除了上述特征外, 探索体系的电子结构特性可以对影响 P_s 的因素进行更深入的了解。首先, 本文进行了晶体轨道哈密顿布居数 (Crystal Orbital Hamiltonian Population, COHP) 分析, 考察了晶体轨道重叠对化学键强度的贡献。根据类似的键长分析的统计方法, 得到了 15 个 COHP 特征。并进行了巴德电荷 (Bader Charge, BC) 分析, 考虑了原子体积和巴德电荷这两种特征, 采用与元素基本属性相同的统计分析方法, 共提取了 24 个 BC 特征。

另外, 能带结构和能态密度 (Density of States, DOS) 也是揭示电子结构的直观体现, 为此本文提取了常见的四种能态密度特征: 能带中心 (Bandcenter,

Bc)、能带宽度 (Bandwidth, Bw)、能带偏度 (Bandskewness, Bs) 和能带峰度 (Bandkurtosis, Bk)。Bc 表示能带分布函数的一阶矩, 描述了 DOS 相对于费米能级的平均能量。Bw、Bs 和 Bk 分别对应于能带分布函数的二阶、三阶和四阶矩, 分别表示 DOS 的宽度、不对称性和陡峭程度。计算公式如下式 (S1a)、(S1b)、(S1c)、(S1d) 所示。

$$Bc = \mu_1 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E * \rho(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) dE} \quad (S1a)$$

$$Bw = \mu_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E^2 * \rho(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) dE} \quad (S1b)$$

$$Bs = \mu_3 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E^3 * \rho(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) dE} \quad (S1c)$$

$$Bk = \mu_4 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E^4 * \rho(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) dE} \quad (S1d)$$

式中, E 为能量, 而 $\rho(E)$ 为是能量为 E 的态密度, 它描述了单位能量范围内的能态数目。我们考虑了各阴阳离子的最外层轨道 (记为 “out”) 和所有轨道的总和 (记为 “tot”), 同样提取了整个体系范围内的阴阳离子及相应的比值、差值的最大值、最小值和平均值, 并且将带隙作为一个额外的特征, 共得到 97 种 DOS 特征。

最后, 对电子局域函数 (Electron Localization Function, ELF) 进行了详细的分析, 通过多电子体系中找到具有相同自旋的电子的概率, 来表征电子局域化的程度。对每个体系, 沿着 T、P、B、C 四条直线路径提取 ELF 曲线, 路径示意图如表 3 所示。提取了 6 种关键的 ELF 值: 起点 (对应于阳离子或其投影的位置)、终点 (阴离子的位置)、起始点和终点之间的差值, 曲线的峰值, 以及峰值与起点之间的距离和半峰全宽。并进行了四面体统计分析, 共得到 72 个 ELF 特征。此外, 我们还进行了差分电荷 (Differential Charge, DC) 分析, 研究了电子耦合过程中的电荷运动, 特征提取方法与 ELF 曲线相同, 其中 P 路径的 DC 曲线较为平缓, 故省略其半峰全宽的特征提取, 共得到了 69 个 DC 特征。

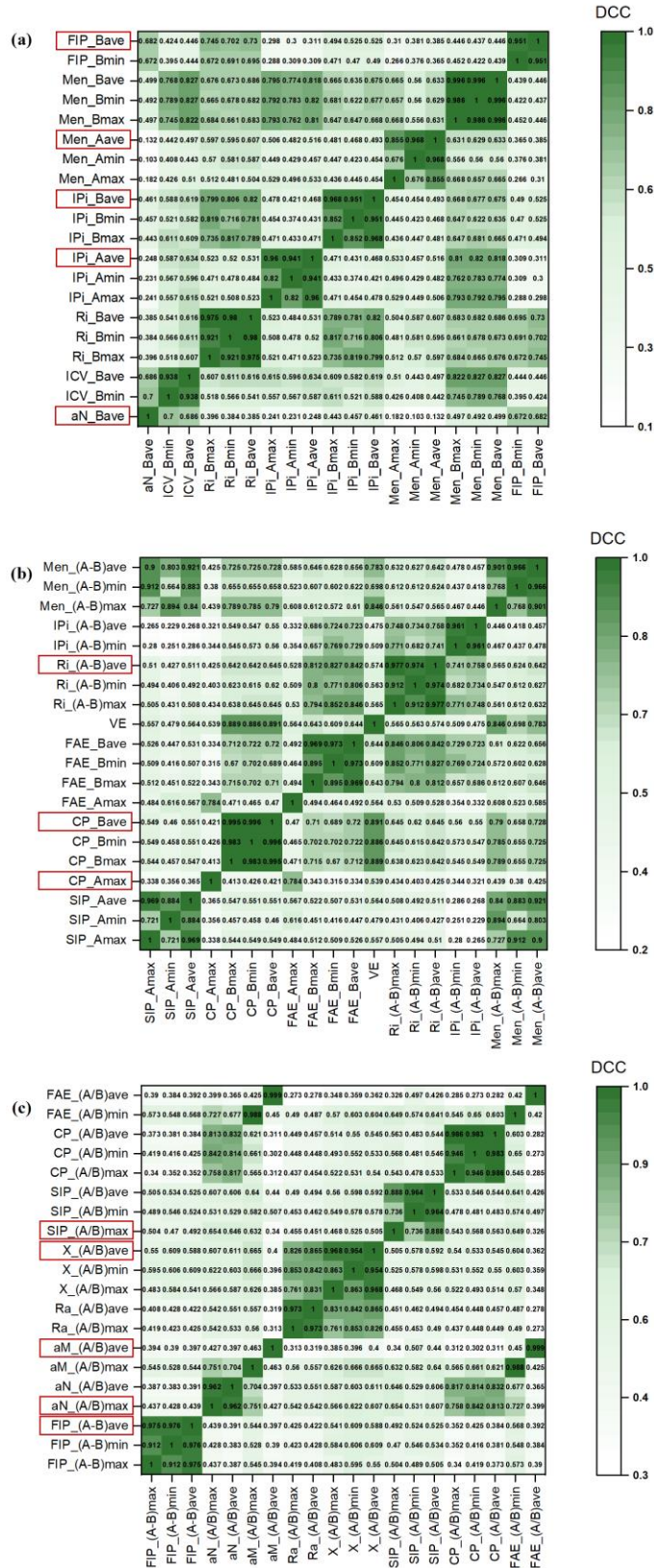


图 S2 元素基本属性组内特征的距离自相关性

Figure S2 Distance correlation of features within the basic element properties

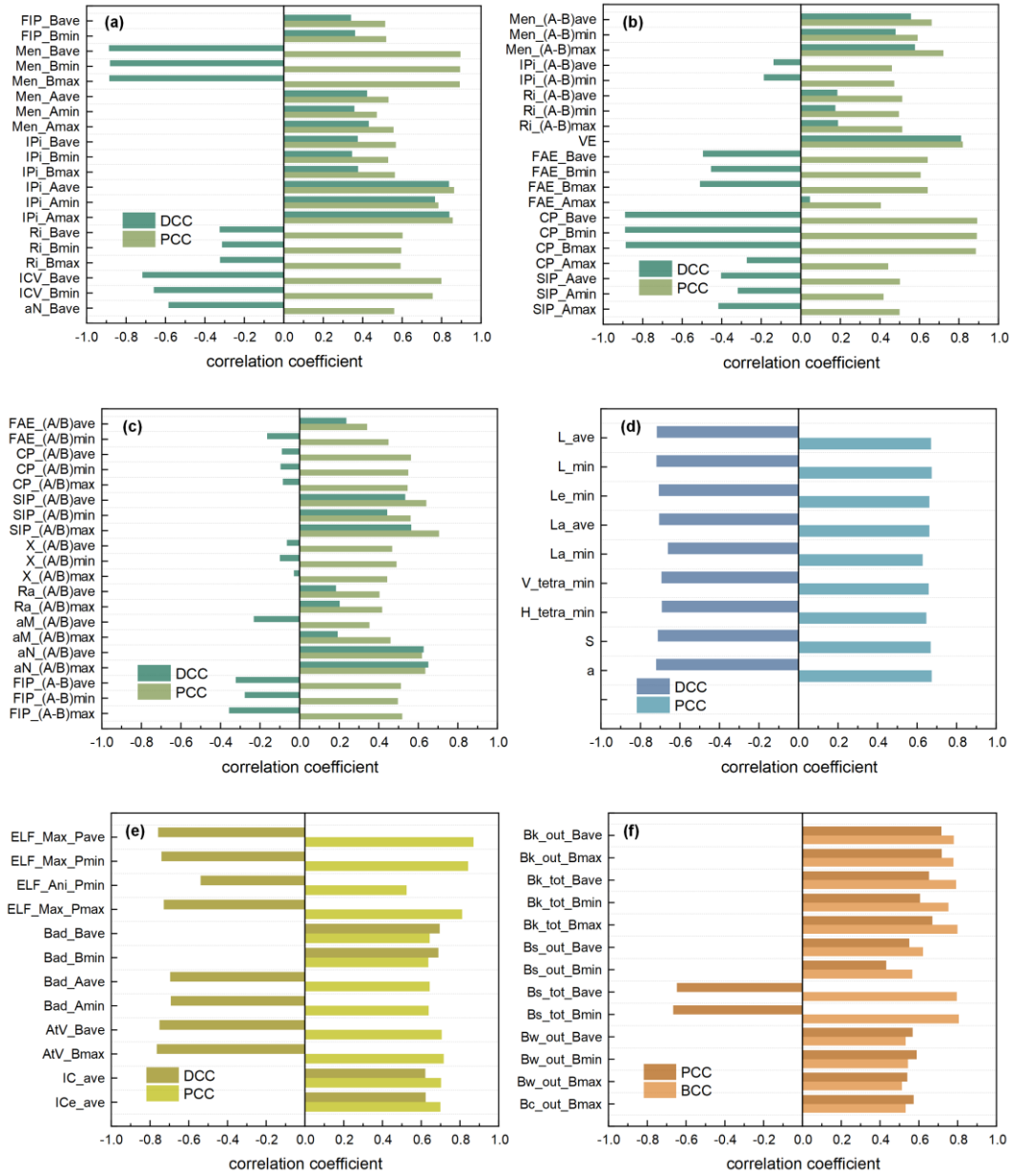


图 S3 特征与自发极化强度的 Pearson 相关系数和距离相关系数

Figure S3 Pearson correlation coefficient and distance correlation coefficient between features and spontaneous polarization magnitude

表 S4 含 105 个特征机器学习模型的超参数

Table S4 Hyperparameters of machine learning models with 105 features

Model	Hyperparameters
KRR	kernel=rbf, alpha=0.0005, gamma=0.0001
LASSO	alpha=0.0001
SVR	kernel=rbf, C=10, epsilon=0.02, gamma=0.001
ANNs	activation=relu, solver=adam, learning_rate=adaptive hidden_layer_sizes=(64,32,32,32,32,32,32,32,32,32), alpha=0.01, batch_size=32, learning_rate_init=0.001
RFR	n_estimators=1000, max_depth=6, max_features=0.40, min_samples_leaf=1, min_samples_split=2, random_state=88
XGBR	learning_rate=0.01, n_estimators=1850, max_depth=3, subsample=0.18, colsample_bytree=0.23, min_child_weight=2, gamma=0.0001, reg_alpha=0.0001, reg_lambda=0.98, random_state=88

表 S5 含 10 个特征机器学习模型的超参数

Table S5 Hyperparameters of machine learning models with 10 features

Model	Hyperparameters
KRR	kernel=rbf, alpha=0.001, gamma=0.01
LASSO	alpha=0.001
SVR	kernel=rbf, C=10, epsilon=0.05, gamma=0.1
ANNs	activation=relu, solver=adam, learning_rate=adaptive hidden_layer_sizes=(64,32,32,32,32,32,32,32,32,32), alpha=0.01, batch_size=64, learning_rate_init=0.001
RFR	n_estimators=1000, max_depth=9, max_features=0.30, min_samples_leaf=1, min_samples_split=2, random_state=88
XGBR	learning_rate=0.01, n_estimators=1350, max_depth=3, subsample=0.40, colsample_bytree=0.45, min_child_weight=2, gamma=0, reg_alpha=0, reg_lambda=1.0, random_state=88

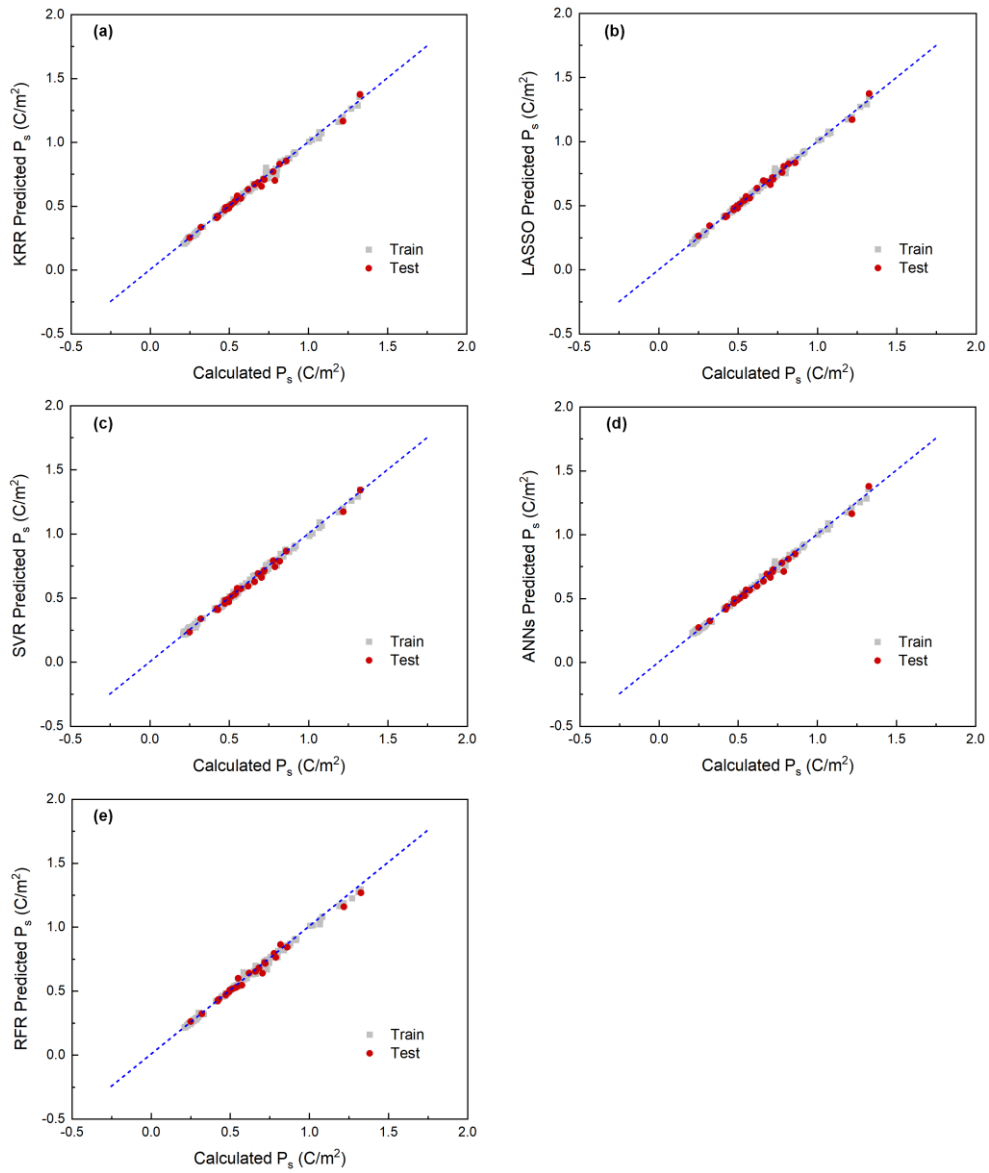


图 S4 含 105 个特征机器学习模型的预测散点图

Figure S4 Scatter plot of six machine learning models with 105 descriptors

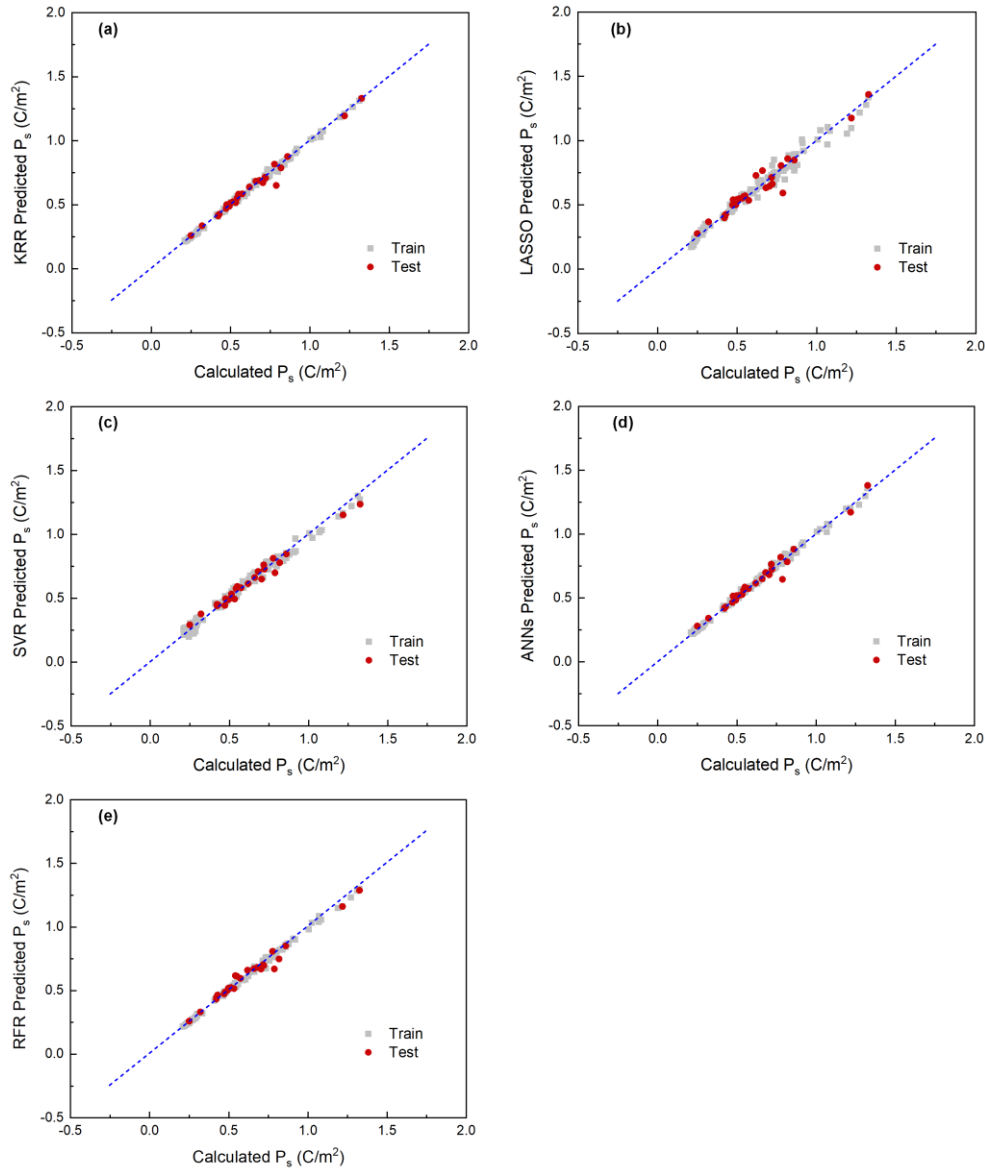


图 S5 含 10 个特征机器学习模型的预测散点图

Figure S5 Scatter plot of six machine learning models with 10 descriptors

REFERENCES

- [1] Moriwake H, Yokoi R, Taguchi A, Ogawa T, Fisher C AJ, Kuwabara A, Sato Y, Shimizu T, Hamasaki Y, Takashima H, Itoh M 2020 *APL Mater.* 8(12):121102.
- [2] Kang Y, Chen J, Sui J, Wang X D, Zhou D Y, Yao M 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces.*
- [3] Ye K H, Han G, Yeu I W, et al. 2021 *PHYS STATUS SOLIDI-R* 15(5): 2100009.
- [4] Dreyer C E, Janotti A, Van de Walle C G, et al. 2016 *Phys. Rev. X* 6(2): 021038.
- [5] Yang Z X, Gao Z R, Sun X F, Cai H Li, Zhang F M, and Wu X S 2019 *ACTA PHYS SIN-CHED* 68(21).
- [6] Kirklin S, Saal J E, Meredig B, Thompson A, Doak J W, Aykol M, Rühl S, and Wolverton C 2015 *NPJ COMPUT MATER* 1(1):1-15.