

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 凝態物質之高壓研究

計畫類別： 個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2112-M-032-031-

執行期間：88年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：薛宏中

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學物理系

中 華 民 國      90 年      10 月      30 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 凝態物質之高壓研究(2/2)

### High-pressure study on condensed matters

計畫編號：NSC 89-2112-M-032-031-

執行期限：88年8月1日至90年7月31日

主持人：薛宏中 淡江大學物理系

#### 一、中文摘要

本兩年計畫為利用第一原理模擬計算法，研究特殊結構半導體之受壓機制。主要研究包括：一維鍊狀晶體、分子晶體系統及層狀二六族半導體之晶體結構計算與聲子振動計算。

**關鍵詞：**受壓機制、第一原理模擬計算法、一維鍊狀晶體、二六族半導體、分子晶體系統、聲子振動計算

#### Abstract

In this two-years program, we have investigated compression mechanism of exotic condensed matters with the first-principles calculations. We mainly study the stability of lattice structures of quasi-1-D chain-like elements, molecular crystals and layered II-VI semiconductors. Furthermore, the lattice dynamical behavior has also been explored by *ab-initio* calculation.

**Keywords:** Compression mechanisms, First-principles calculations, Quasi-1-D elements II-VI semiconductors, Molecular crystals, Lattice dynamical behavior.

#### 二、緣由與目的

研究壓力對材料的影響，是了解凝態物質複雜鍵結一有效方法。在最近幾年，高壓測量的實驗技術增進，與使用電腦做材料模擬的效率大幅提高，使我們能夠探討許多新的複雜材料，進而研究物質結構、動力學與電子性質等對壓力所產生的反應與特性。

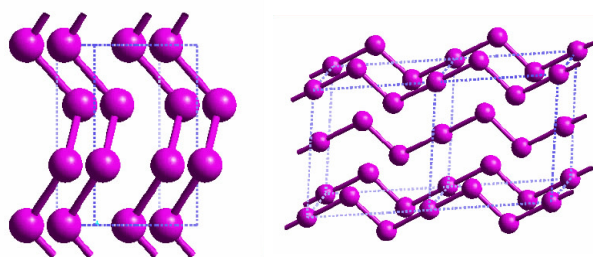
最近高壓的研究，使用第一原理模擬可以非常有效率的預測與計算出材料性質，揭示許多層狀物質與各向異性分子晶體之複雜的壓力機制。為了獲得材料多種不同的鍵結形式(像是分子晶體、二六族層狀半導體)對壓力效應更廣泛的圖像，我們將使用第一原理總能虛位勢計算與聲子計算，探討材料之特殊性質。

#### 三、研究成果及進度

研究成果如下：

} 一維鍊狀晶體 *Se* 與 *Te* 之壓力效應

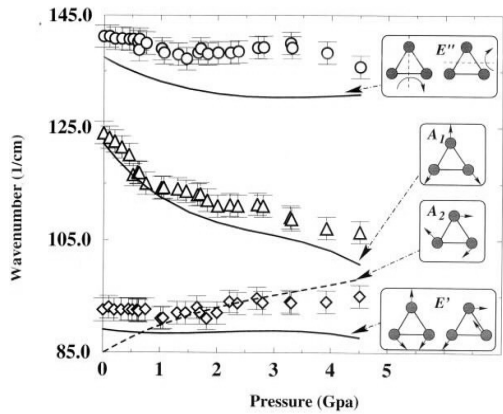
利用第一原理總能計算，我們發現在常壓下為一維鍊狀結構之半導體 *Se* 及 *Te* (*Se-I* 及 *Te-I*，如圖一左)，將隨壓力遞增而發生結構相變，進而形成層狀晶體結構 (*Se-II* 及 *Te-II*，如圖一右)，由 free enthalpy 計算預測其相變壓力約為 23 Gpa。



圖一 *Se-I* 及 *Te-I* 之一維鍊狀結構(左) 與 *Se-II* *Te-II* 層狀晶體結構(右)

另一方面，配合第一原理晶格振動計算結果，我們由聲子頻率隨壓力之變化(如圖二)，得知在壓力下，鍊內(intra-chain)作用力逐漸減弱( $A_1$  振動頻率隨壓力增加而降低)，而同時鍊間(inter-chain)作用力則漸增強( $A_2$  振動頻率隨壓力增加而增

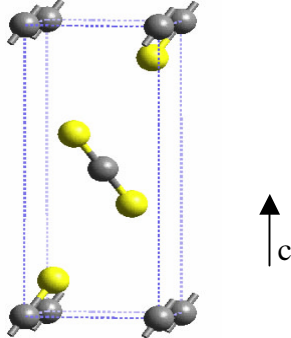
大), 此亦說明壓力效應大幅降低此一維鍊狀結構之各相異性(anisotropy)



圖二. Te-I 聲子振動頻率與壓力之關係(符號代表實驗值而曲線代表理論計算值)

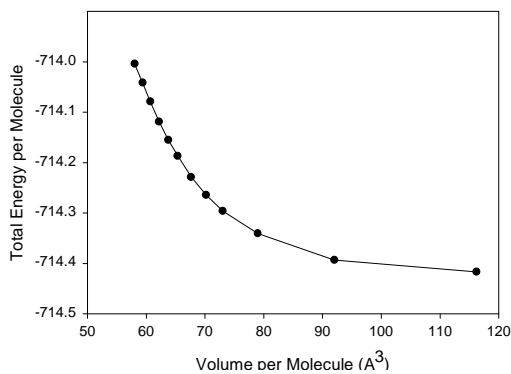
CS<sub>2</sub> 的結構與聲子計算

二硫化碳(CS<sub>2</sub>)結晶為一簡單線形、面心長方分子晶體,在常壓下的結構(primitive unit cell)如圖三,空間群為 cmca。



圖三 CS<sub>2</sub> 之固態結構

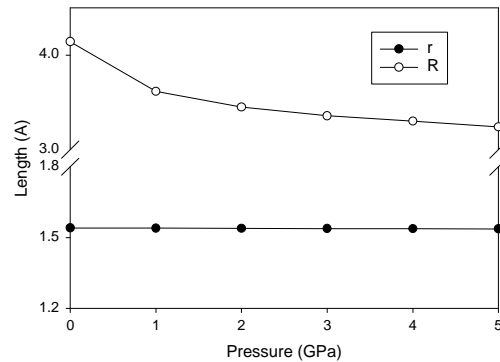
我們利用密度泛函理論與梯度修正(GGA)研究 CS<sub>2</sub> 在高壓下的特性。在絕對零度時總能與體積關係圖如下:



圖四 E-V 圖

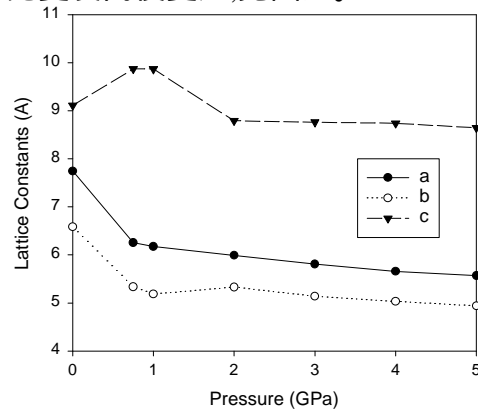
GGA 過度修正,實驗所得體積小於

0GPa 計算體積,約等於 1GPa 體積。隨壓力增加 CS<sub>2</sub> 分子的 C-S 鍵的長度(r)幾乎不變,而二分子間最近距離 S-S 的長度(R)則隨壓力而變短,參考圖五。



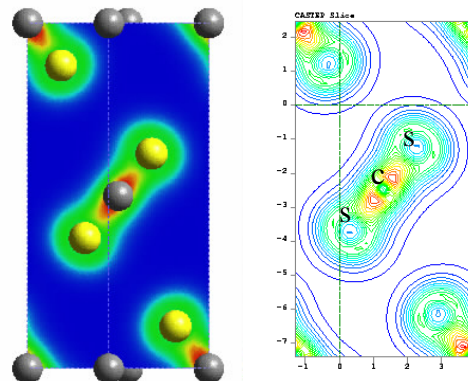
圖五 鍵長隨壓力變化圖

早期實驗顯示,傳統晶胞(conventional unit cell)的 a、b 晶軸隨溫度降低(158K 至 98K)而變短,而 c 軸則增長。在壓力作用下也出現這種各向異性的行為, c 軸隨壓力增加先變長而後變短,見圖六。

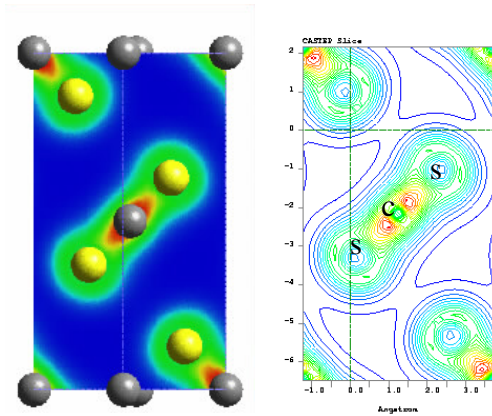


圖六 晶格常數隨壓力變化圖

當壓力增加至 5GPa 時, CS<sub>2</sub> 仍保持原有之分子鍵結。我們比較了 1GPa 與 5GPa 時的電荷密度分佈,見圖七與圖八。

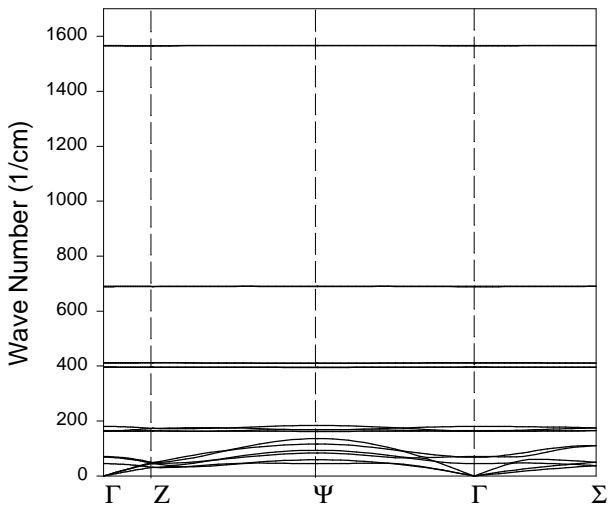


圖七 1GPa 時之電荷分佈

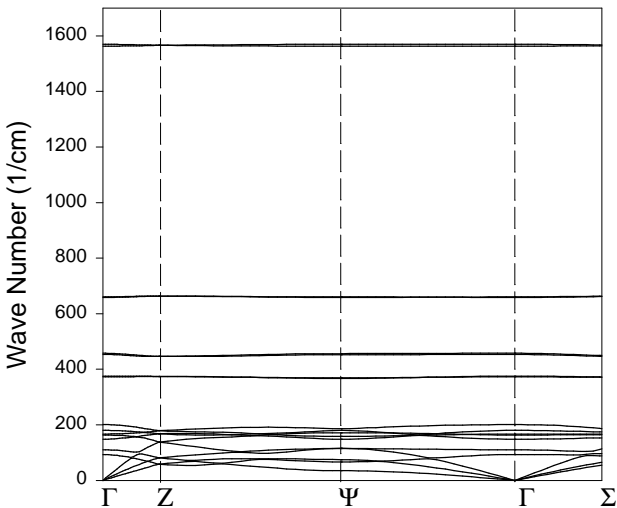


圖八 5GPa 時之電荷分佈

利用力常數模型,對碳而言忽略超過第三層長度之作用力,我們計算了不同壓力下之聲子色散曲線,參考圖九與圖十。

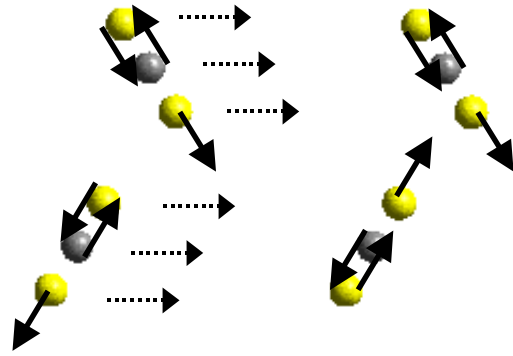


圖九 1GPa 時的色散曲線



圖十 4GPa 時的色散曲線

頻率最大的振動模式對應於分子間的振動,以反應出其分子間的鍵結較強,圖十一顯示了Gamma點上最高頻率之兩個振動模式。

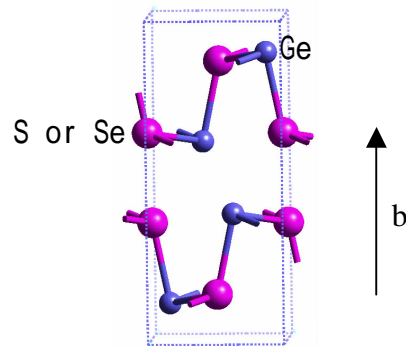


圖十一 X點最高頻率之振動模式(實線)

對於Gamma點出發的聲頻支,我們可從圖九與圖十看到因為壓力加強了分子間的作用力,所以隨壓力增加其斜率也增加。但是在Gamma點向Psi點的一聲頻支,隨壓力增加頻率有軟化的現象,預測此結構在更高壓下會不穩定,可能會有結構相變發生。而此軟化之振動頻率對應之振動方向為二 CS<sub>2</sub> 分子共處平面上,且無c軸方向之分量(圖十一虛線)。我們預期新的結構與此振動模式有關。

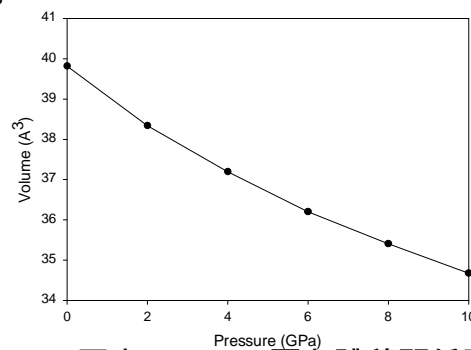
} GeS、GeSe

GeS 與 GeSe 常壓下的結構如圖十二,同為 Orthorhombic 的結構。

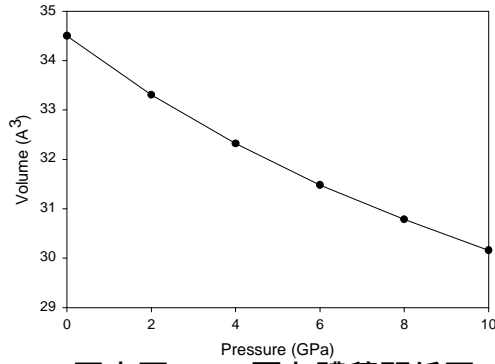


圖十二 GeS(Se)結構圖

採用密度泛函理論,使用LDA近似處理交換相干能,我們得到的壓力體積關係圖如下。

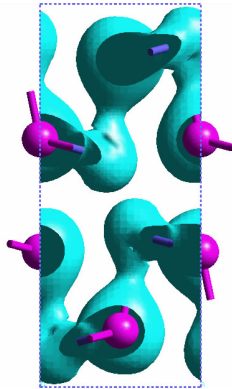


圖十三 GeSe 壓力體積關係圖

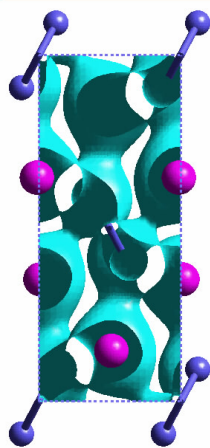


圖十四 GeS 壓力體積關係圖

我們在圖十五與圖十六中比較了所計算出的電荷密度分布,可以看到隨壓力增加,電荷有從層狀分布轉移至層與層之分布的趨勢。有可能轉變至新的 b 軸方向的鍊狀結構。

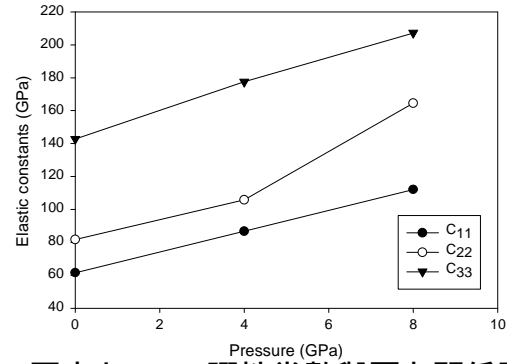


圖十五 GeSe 在 0GPa 下的電荷分布



圖十六 GeSe 在 10GPa 下的電荷分布

實際上這種層與層之間的鍵結產生,可以從彈性性質上反應出來。我們利用晶胞變形後的能量變化,求得 GeS 的彈性常數。圖十七為 GeS 的彈性常數  $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{33}$  隨壓力變化之關係圖。



圖十七 GeS 彈性常數與壓力關係圖

一般而言,我們可以看到彈性常數隨壓力增加呈現接近線性的增加。而 GeS 的彈性常數  $C_{22}$  隨壓力增加,會出現突然急遽增加的趨勢。這也反應出了在 b 軸上可能會有新的鍵結產生,並暗示壓力下層狀結構將逐漸成為三維鍵結結構。

[註:Se 及 Te 相關研究成果已發表於 *PRB*, **61**, p.3851 (2000)]