



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

固態材料聲子不穩定之最初原理計算(1/3)

計畫編號：NSC 90-2112-M-032-017-

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：薛宏中 淡江大學物理系

計畫參與人員：張國彬、李啟正、施宏良、陳信言  
(淡江大學物理系)

## 一、中文摘要

在虛位能總能計算框架下，我們發展直接力常數計算與由密度泛函微擾理論所發展之線性響應計算法，研究晶格振動性質。

首先我們將探討過渡金屬元素(鐵、鈷、鎳)在考慮壓力及磁性強度情況下的異常聲子行為。我們將有系統的研究固態材料在極端條件下所可能產生之聲子不穩定現象。

**關鍵詞：**最初原理、力常數、線性響應、聲子不穩定

**Abstract :**

We will firstly develop ab-initio lattice dynamics calculation schemes within the frame of pseudopotential total energy calculations. Both a direct force constant model and the linear response method based on density functional perturbation theory (DFPT) are used to elucidate the phonon instability in solids under extreme conditions (pressure, temperature, magnetization, etc.). The phonon anomalies in transition metals (Fe, Co, and Ni) will be studied comprehensively by taking into account the effects of pressure and magnetic moment.

**Keywords:** ab-initio, force constant, linear response, phonon instability

## 二、緣由與目的

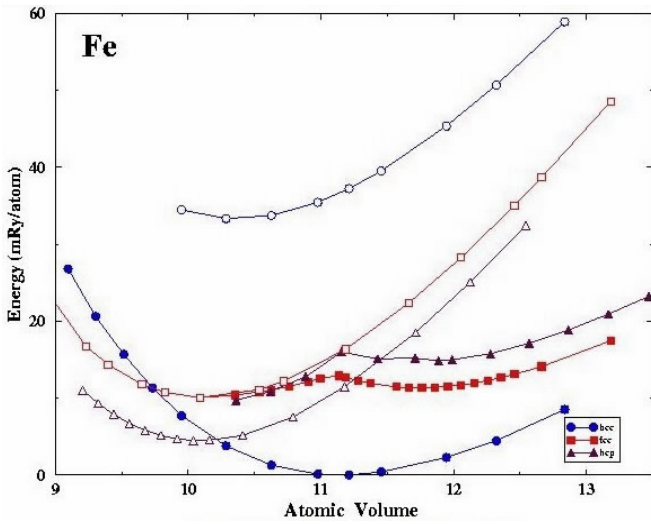
聲子(phonon)為固態材料週期性晶格

振動特性，其相關研究與物質本身結構之穩定性，結構相變及其他重要之熱力學性質息息相關。尤其是在極端環境(高溫或高壓下)，固態物質之聲子常顯現出異常行為(anomaly)，而這類聲子不穩定性(phonon instability)往往反應出材料之特殊性質。

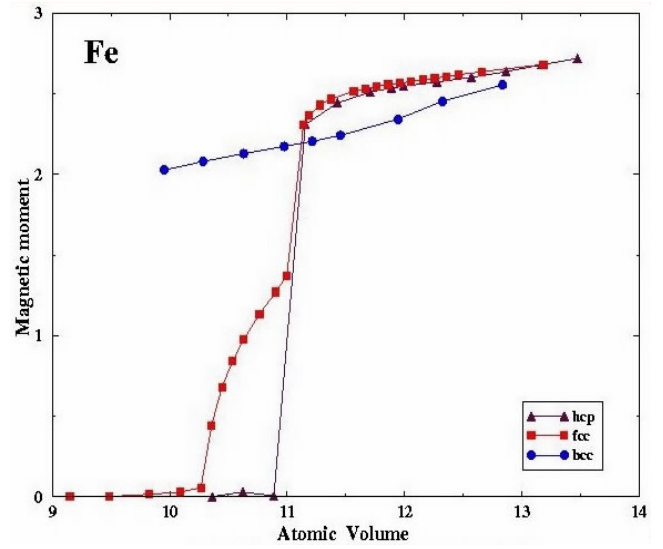
鐵、鈷、鎳等元素其 d 電子軌域皆為部分填滿且具有磁性之過渡金屬。最近之計算研究[1-3]發現，此一過渡金屬具有相當強之磁性體積(magnetovolume)效應，導致 LSDA 計算錯估其穩定結構為非磁性(nonmagnetic)之六角緊密堆積(HCP)結構，而非實驗觀察之鐵磁性(ferromagnetic)之體心立方(BCC)結構。然而，另一方面，相較於 Ba、Ti 等過渡金屬，由中子散射[4]及非彈性 X-光散射(inelastic X-ray scattering)[5]發現 BCC Fe 其聲子在一定壓力下相當穩定。因此我們企圖利用最初原理聲子計算去找尋穩定 BCC Fe 之主因，並藉此一系列之研究，瞭解聲子不穩定與過渡金屬各種結構的電子結構與磁性之關聯，也希望利用計算所得之聲子頻率求得在有限溫度下之振動熵(vibrational entropy)以分析 Fe、Co、Ni 在溫度變化下之相圖(phase diagram)。

## 三、結果與討論

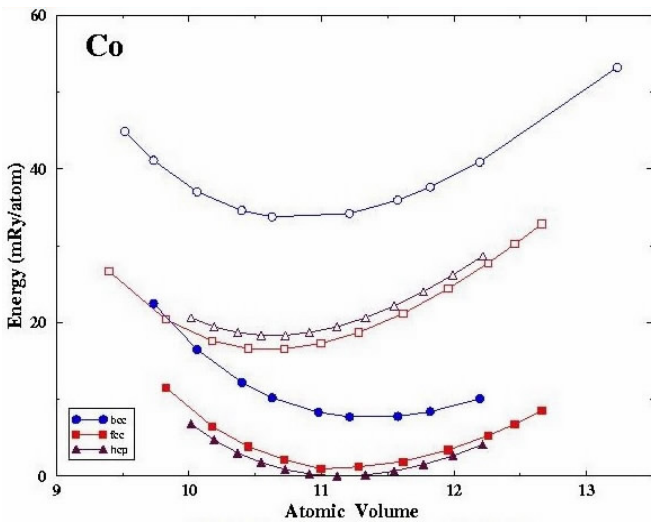
首先探討利用 GGS 近似交換相干能所得到之 Fe、Co、Ni 結構(包括 bcc、fcc、hcp)，其能量體積圖、磁矩對體積圖分別置於圖一至圖六中。圖中實心符號為鐵磁性(ferromagnetism)系統，空心符號為非磁性(nonmagnetism)系統，藉以比較早期未將磁性納入計算所得之錯誤結果。圖中圓形符號為 bcc 結構，方形符號為 fcc 結構，三角形符號為 hcp 結構。



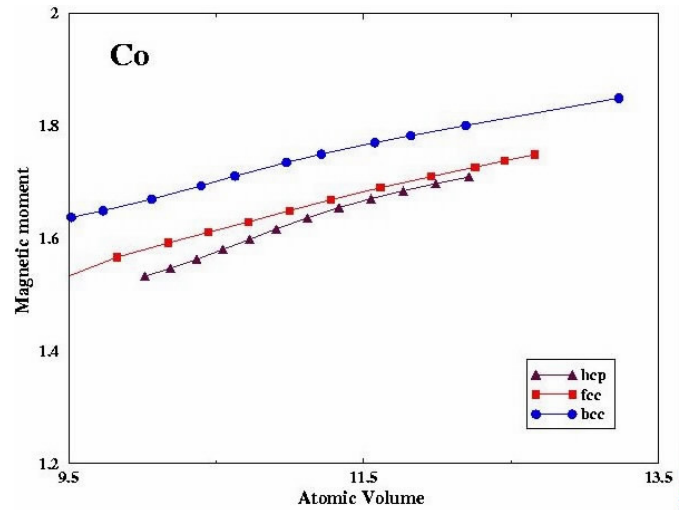
圖一 鐵的能量隨體積之變化圖(相對於 bcc (FM) 結構之能量為零)



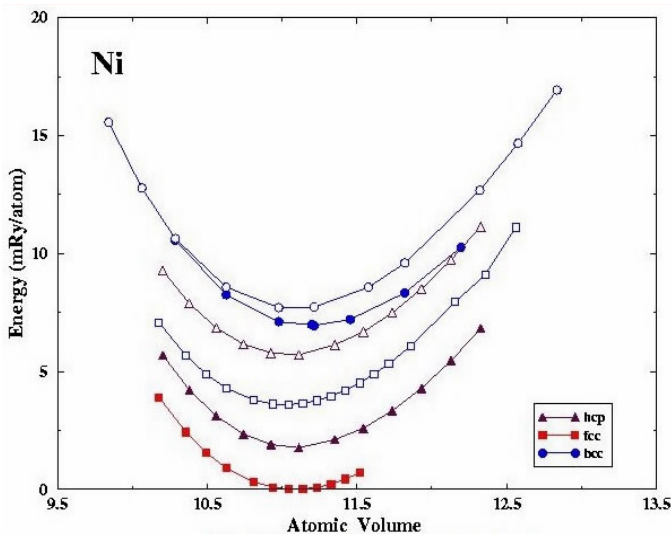
圖四 鐵的磁矩為體積函數圖



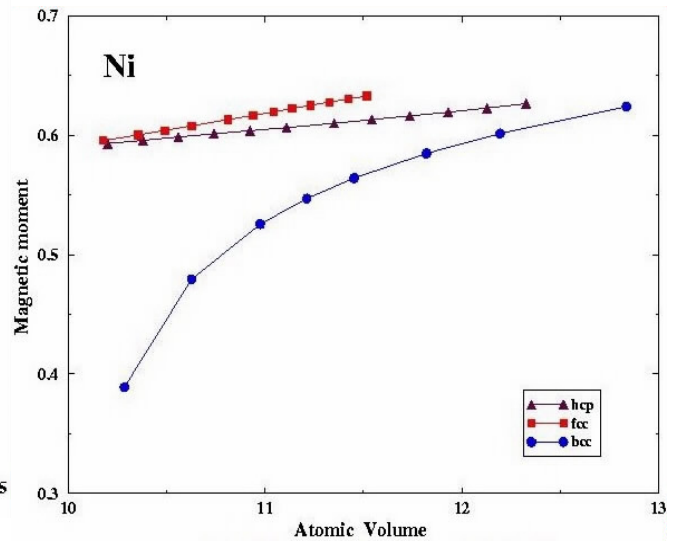
圖二 鈷的能量隨體積之變化圖



圖五 鈷的磁化率隨體積之變化圖



圖三 鎳的能量隨體積之變化圖



圖六 鎳的磁矩隨體積之變化圖

對鐵而言，從圖一可以看到磁性穩定了常壓 bcc 結構，另外圖四顯示 hcp 結構的磁性急遽消失而成為非磁性結構，而於 fcc 結構上也會發生急速下降情形，只是與 hcp 比較起來較為緩和。bcc 結構之磁矩隨壓力的變化則呈現緩慢下降的趨勢。

利用對結構變形而得到的能量變化，我們得到與實驗和計算[6,7]相當符合的彈性常數值，將其列於表一。

bcc Fe	$V_0$	$B$	$C'$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
	$\text{\AA}^3$ /atom	Mbar	Mbar	Mbar	Mbar	Mbar
FM	11.15	1.92	0.63	2.76	1.50	1.18
Calc.a	11.4	1.86	0.69	2.79	1.40	0.99
Exp.	11.82	1.72	0.48	2.32	1.36	1.17

[ Calc.a ] Ref.6.  
[ Exp ] Ref. 7.  
[ FM ] 鐵磁性

hcp Co	$V_0$	$B$	$C_{11}^+$	$C_{11}^-$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{55}$
	$\text{\AA}^3$ /atom	Mba	Mba	Mba	Mba	Mba	Mba	Mba	Mba
FM	11.17	2.09	4.22	1.93	3.07	1.15	1.70	3.52	0.96
Calc.a	10.92	2.21	5.41	1.65	3.53	1.88	1.16	4.43	0.63
Exp.	11.09	1.91	4.72	1.42	3.07	1.65	1.03	3.58	0.76

[ Calc.a ] Ref. 6.  
[ Exp ] Ref. 7.

fcc Ni	$V_0$	$B$	$C'$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
	$\text{\AA}^3$ /atom	Mbar	Mbar	Mbar	Mbar	Mbar
FM	11.09	1.87	0.49	2.50	1.54	1.26
Calc.a	10.92	1.99	0.66	2.87	1.55	1.50
Exp.	11.09	1.86	0.54	2.48	1.55	1.24

[ Calc.a ] Ref.6.  
[ Exp ] Ref. 7.

表 格 一

利用力常數模型計算聲子頻率，我們計算鐵(bcc)於絕對溫度為零、壓力為 0GPa 時之聲子色散曲線，結果見圖七。

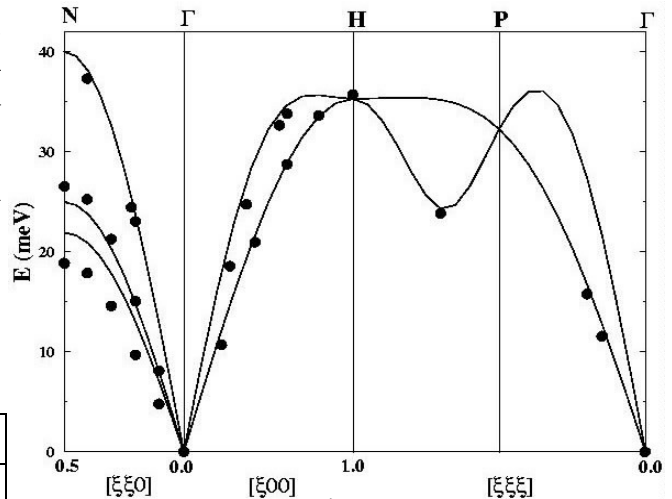


圖 七 BCC 鐵之聲子色散曲線(0GPa)

圖七中的實圈為中子實驗[8]於  $T=300K$ 、 $0GPa$  之結果，我們發現計算值(實線)與實驗值很吻合。對於高壓時的計算結果( $9.8GPa$ )，由於 GGS 方法求得的晶格常數較大，所以頻率較實驗值為高，但行為是相同的，見圖八。

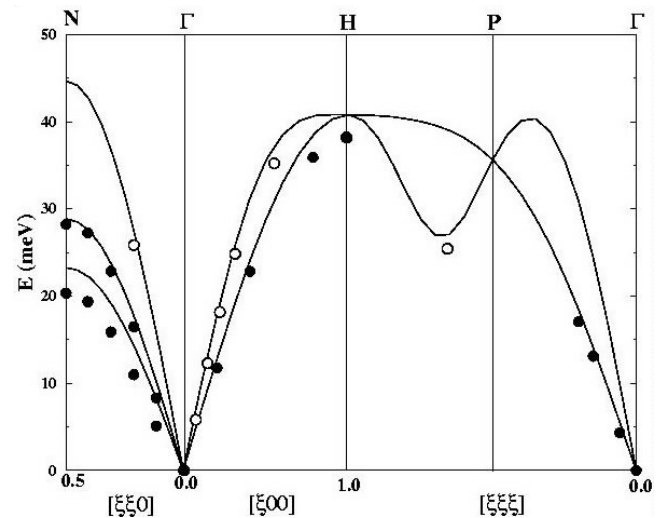
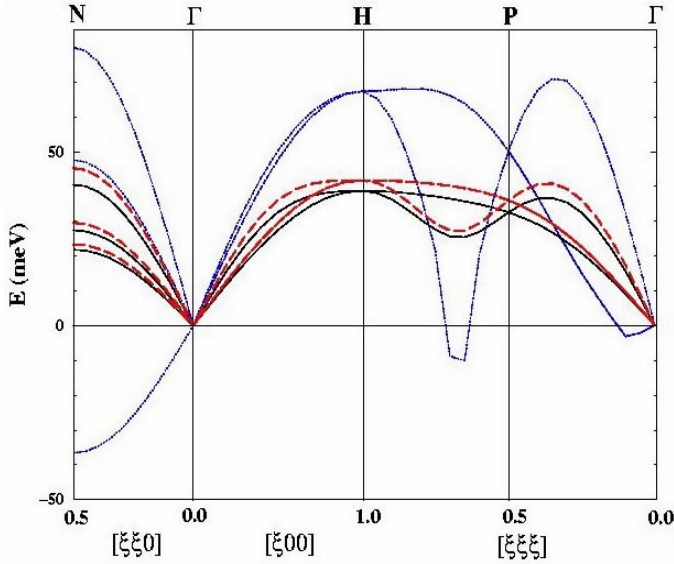


圖 八 BCC 鐵之聲子色散曲線(9.8GPa)

圖八中之圓圈為  $T=300K$ 、 $9.8GPa$  之中子實驗[8]結果。鐵的 BCC 結構隨壓力增加會變的不穩定，這將會從聲子頻率隨壓力的變化中反應出來。圖九顯示隨壓力增加而壓縮原子體積至 7.4 的聲子頻率變化圖。

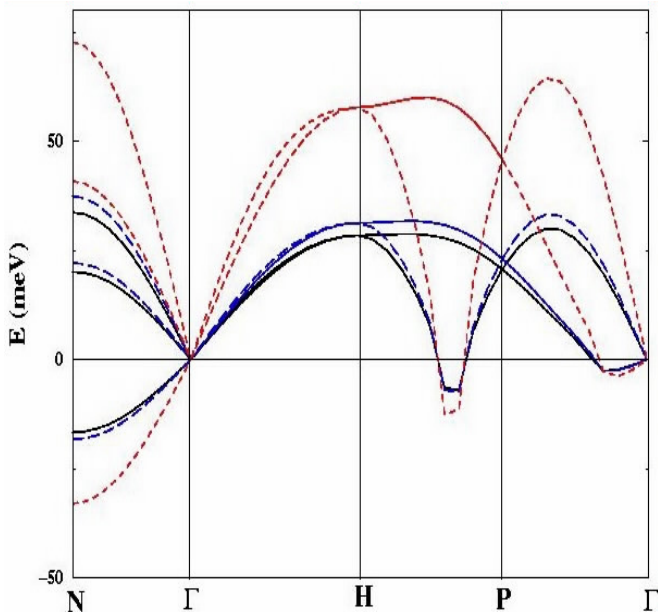
圖九中則明顯看到，原本於  $V=11.15 \text{\AA}^3$  之穩定結構，其聲子頻率為正值，於原子體積為  $10.6 \text{\AA}^3$  時  $T_1(1,0)$  的頻率慢慢提升，於原子體積為  $9.95 \text{\AA}^3$  時， $T_1(N)$  的頻率變化幅度也變大，但此時於  $T_1-N$  點上的頻率仍不易明顯看到變化，直至施予較大壓力而原子體積為  $V=7.4 \text{\AA}^3$  時，該聲

子色散曲線則明顯發生大幅變化，於 bcc 結構重要之 BZ 位置為  $L\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$  及  $T_1(1,1,0)$  上的之聲子頻率發生軟化 (softening) 行為，該頻率出現虛數值 (圖中頻率以負值來表示虛數頻率)，同時也代表著結構的不穩定 (unstable)，該行為正是對應到的麻田生鐵相變 [9]。



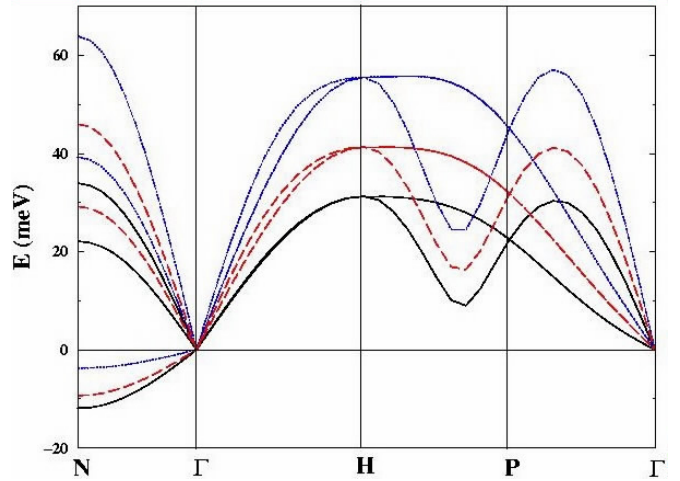
圖九 bcc 鐵聲子頻率隨壓力變化圖。黑色線為  $11.15 \text{ \AA}^3$  ( $M=2.22 \sim_B$ )，紅色虛線為  $10.6 \text{ \AA}^3$  ( $M=2.1 \sim_B$ )，藍色短虛線為  $7.4 \text{ \AA}^3$  ( $M=1.75 \sim_B$ )。

BCC 結構的鈷與鎳本來就是不穩定的結構，我們預期其聲子頻率會有虛數產生，見圖十、圖十一。



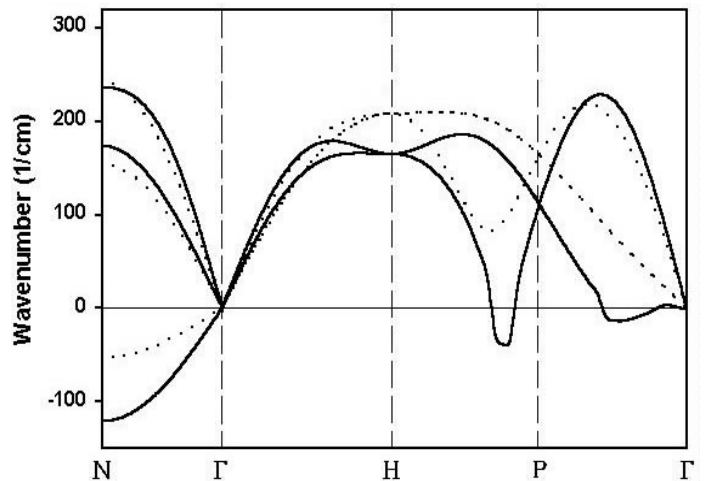
圖十 BCC Co 隨壓力下之聲子變化圖。其

中符號黑線為  $V = 11.36 \text{ \AA}^3$  ( $M = 1.76 \sim_B$ )，藍線為  $V = 10.87 \text{ \AA}^3$  ( $M = 1.74 \sim_B$ )，紅線為  $V = 7.8 \text{ \AA}^3$  ( $M = 1.35 \sim_B$ )。



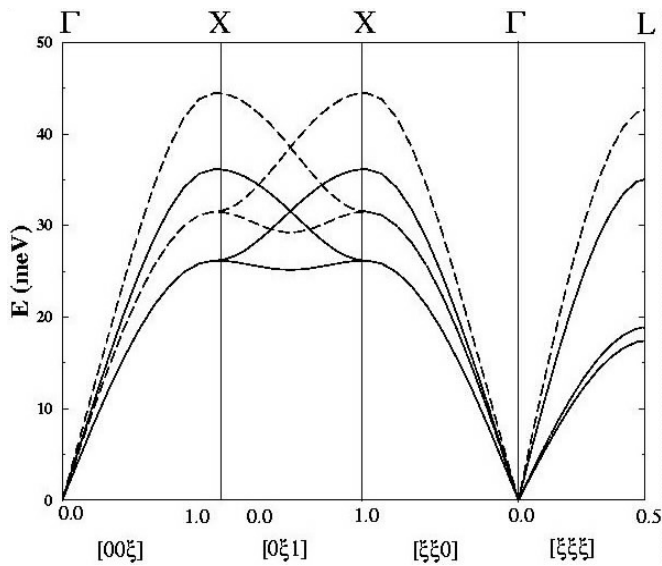
圖十一 bcc 鎳之聲子色散關係隨壓力變化圖。黑線為  $V = 11.21 \text{ \AA}^3$  ( $M = 0.54 \sim_B$ )，紅線為  $V = 9.84 \text{ \AA}^3$  ( $M = 0.23 \sim_B$ )，藍線為  $V = 8.29 \text{ \AA}^3$  ( $M = 0 \sim_B$ )。

我們也對其他物質如 bcc 鋁做計算，可發現壓力可以穩定原本是不穩定的 bcc 鋁結構，見圖十二。

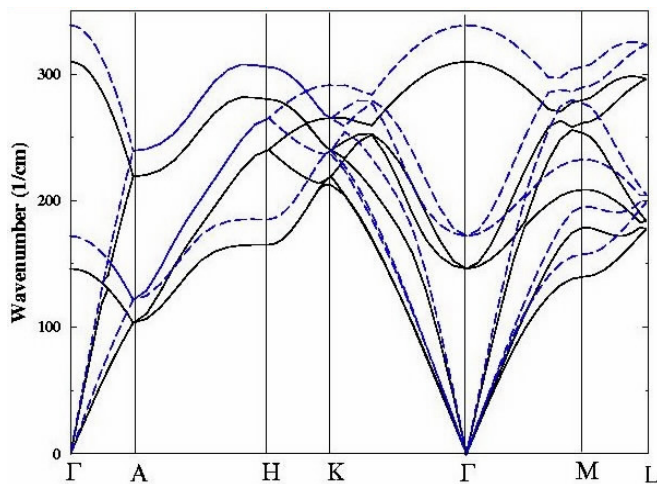


圖十二 bcc 鋁之聲子色散曲線圖。實線為  $V = 11.09 \text{ \AA}^3$ ，虛線為  $V = 8.98 \text{ \AA}^3$

我們把計算所得 fcc 鎳之聲子色散曲線置於圖十三中，hcp 鈷的聲子色散曲線置於圖十四。



圖十三 fcc 鎳之聲子色散圖。實線為原子體積為  $V=11.09 \text{ \AA}^3$  ( $M=0.61 \sim_B$ )，長虛線為加壓至  $V=10.18 \text{ \AA}^3$  ( $M=0.59 \sim_B$ )。



圖十四 hcp 鈷之聲子色散曲線圖。黑線為  $V=11.17 \text{ \AA}^3$  ( $M=1.63 \sim_B$ )，藍線為  $V=10.55 \text{ \AA}^3$  ( $M=1.59 \sim_B$ )。

#### 四、計畫成果自評

我們發展了利用力常數模型計算聲子色散曲線，可以得到與實驗吻合之結果。且聲子頻率的變化的確可以反應結構的不穩定。利用最初原理的計算將可進一步探討更多材料受不同環境影響下的殊性質。因此值得對此研究繼續深入探討下去。本篇報告之結果已經在“The 4th Asian Workshop on First-Principle Electronic Calculations”研討會中發表，並已投稿至 Physical Review B.

#### 五、參考文獻

- [1] L. Stixrude, R. E. Cohen, and D. J. Singh, Phys. Rev. B, 50, 6442 (1994)
- [2] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev B, 59, 1758(1999)
- [3] E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hanfner, and J. Furthmuller, Phys. Rev. B, 56, 15629(1997)
- [4] S. Klotz and M. Braden, Phys. Rev. Lett., 85 (2000)
- [5] R. Lubbers et. al., Science, 287, 1250(2000)
- [6] G. Y. Guo and H. H. Wang, Chinese Journal Physics.
- [7] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7 th ed.(Wiley, New York,1996)
- [8] S. Klotz and M. Braden, “Phonon Dispersion of bcc Iron to 10 Gpa”, Phys. Rev. Lett. 85, 3209 (2000).
- [9] W. G. Burgers, Physics (The Hague) 1, 561 (1934); A. Nagasawa, N. Nakanishi, and K. Enami, Philos. Mag. A 43, 1345 (1981).