

金属氢研究的进展

王积方

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文简要介绍了金属氢研究的历史和意义, 叙述了金属氢特殊的性质和可能的应用前景, 综合评述了1935年以来金属氢理论和实验研究方面的情况, 特别是1988年以来实验研究的进展。

Abstract

Theoretical and experimental investigations on the physical properties of metallic hydrogen and on realizing its insulator-metal transition are reviewed. Emphasis is laid on recent advances in the basic problems involved.

自1935年, Wigner 和 Huntington^[1]从理论上证明金属氢在高压下有可能存在以来, 迄今已有57年的历史。在这期间, 从理论和实验上都进行了不少的研究。有关氢的绝缘相和金属相的状态方程, 结构相变, 有序-无序相变, 绝缘-金属转变, 以及金属氢物理性质的理论研究, 一直持续不断。实验研究则由于技术上存在的困难而起步较晚。直到70年代以后, 才逐步进行了动态及静态的高压实验。1988年以前, 实验上有些收获, 但未得到一致的公认。1988年后, 美国卡内基地球物理实验室毛河光 (H. K. Mao) 等人^[2,3]分别在145GPa和250GPa静高压下, 观察到氢有重要转变, 使沉寂多年的金属氢实验研究有了新的活力。

研究金属氢有重要的理论意义, 金属氢本身还有非常吸引人的应用前景。著名理论物理学家 V. L. Ginzburg 把研究金属氢列为物理学和天体物理学的关键问题。在足够高的压力下, 所有物体将变为金属。从理论上预计, 从实验上证实氢绝缘-金属转变, 将推动固体理论的发展。氢最简单, 金属氢又是最简单的金属, 它们无疑是凝聚态物理最合适的研究对象。在天体中, 氢是大部分星球最基本的构成元素。太阳中氢的燃烧所产生的巨大能量, 是地球上所

有生命赖以生存的基础。估计在木星和土星等行星中有金属氢存在。一旦实验证实金属氢存在后, 将对确定这些行星的结构起关键作用。理论还预言, 金属氢有许多非常吸引人的性质。例如, 具有室温超导性; 含氢密度高, 是理想高效干净的燃料; 而且如能获得稳定的金属氢, 那么稳定的金属氦将在可控核聚变及激光核聚变中发挥重要作用。

在常态下, 氢的原子态是不稳定的, 所以以分子形式存在。冷到20.4K时, 氢变成液体, 密度为 0.071g/cm^3 。到14K时, 氢又转变为固体, 密度为 0.09g/cm^3 。分子氢固体是电介质, 结构松弛, 熔点低, 氢分子与氢分子间的距离为 $1.5-3\text{\AA}$, 并由微弱的范德瓦尔斯力结合在一起, 键能为 2.93meV 。氢分子中两质子之间的距离为 0.749\AA , 由很强的共价键结合在一起, 键能为 4.5eV 。在5.7GPa压力下, 氢气将直接变为固体。

氢分子固体与其他分子固体相比, 有许多不同之处, 其中最重要的是氢分子转动惯量小, 分子的旋转运动基本上是自由的。正是由于具有转动自由度, 分子氢分为两种变体, 即仲氢(P-H_2)和正氢(O-H_2), 其转动量子数分别为偶数($J=0$)和奇数($J=1$)。仲氢形状是球对

称的,正氢分子则是各向异性的。前者基态能比后者小,但二者能量差只有 15meV。在低温平衡条件下,氢分子全部是仲氢。室温以上,氢气中 75% 是仲氢,25% 为正氢,这种氢称为正常氢($n\text{-H}_2$)。在固态中,正氢和仲氢之间是可转换的,但转换率很低。

氢在周期表中与碱金属锂、钠、钾、铷、铯同属一族。在这族中,唯独氢不是金属,但氢在金属中具有可溶性,所以产生金属氢是可能的。钾、钠、锂的克分子体积分别为 45.5, 23.7 和 12.3cm^3 ,从内插可知,金属氢的克分子体积比分子氢固体(小 5cm^3)小很多,说明为了形成金属氢而加高压是合理的。

一、高压下氢的性质

Wigner 和 Huntington 的金属氢理论的实质是通过加压力,使分子拆键,由绝缘的分子相转变为原子相金属氢的理论。他们提出,当晶格中每个原子的平移都变成相同时,则氢将具有金属的性质。考虑到与氢同族的碱金属都具有 bcc 结构,W-H 在计算金属氢能量时,也以体心立方结构为基础进行计算。结果在晶格常数与能量关系中,有一能量极小值存在,说明在高压下金属氢是稳定的。他们根据能量极小值处对应的密度(比常压大好几倍),算出转变金属氢所需压力为 25GPa。这在当时是无法实现的,在后来很长一段时间内也是无法实现的。

继 Wigner 和 Huntington 之后,不断有人完善他们提出的理论,研究金属氢转变的可能性。

为了从理论上估计金属氢的转变压力,必须知道氢分子相和原子相的状态方程。原子相氢的状态方程不可能有实验数据,只能靠理论计算。分子相状态方程虽有静态和动态的压力实验数据,但测量范围不够高,无法满足估计金属氢转变压力的需要,所以仍需依靠理论计算。

在理论计算中,先要算出两相的能量。要

算出各相的能量,必须先知道各自的结构。以前一般认为分子氢固体具有 Pa_3 结构(即 $\alpha\text{-N}_2$ 的结构),氢分子轴沿其中亚结构面心立方(fcc)晶格对角线取向。但近来的同步辐射实验和中子衍射实验证明,分子氢是六角密堆积结构,即 hcp 结构,空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$,而不是上述的 Pa_3 结构。原子相金属氢的结构目前无法测定,但理论^[4]计算表明,常压下,简单立方(sc)结构最稳定。压力增加时,六角密堆积(hcp)和体心立方(bcc)变为稳定结构;面心立方(fcc)结构的能量则最高。Min 等^[4]还证明,不同结构(sc, bcc, hcp 和 fcc)的原子相氢能量相差不大。当得到两相能量与体积关系以后,从两相能量-体积曲线的公切线,或从两相吉布斯自由能与体积关系曲线的交点,即可得出原子相金属氢的转变压力。

氢分子相能量的计算相当复杂,一般采用分子晶体计算中的对势方法。但不同的 $\text{H}_2\text{-H}_2$ 相互作用势常引出不同的结果。原子相金属氢的能量,则用能带结构方法或均匀电子气微扰理论方法加以计算。对转变压力的估计,以往都是以十分相近的金属相状态方程和相差甚大的分子相状态方程为基础算出的,所以历来是不同作者不能得出相同的金属氢转变压力的原因,这也是由于在计算金属相和分子相能量时,采取不同程度近似所必然导致的结果。因此这种最简单分子固体对“从头计算”理论方法,仍然是一个严重的挑战。

深入的研究还表明,在分子相中,考虑多体力效应,将使分子相的稳定性增加,转变压力提高。而在原子相中考虑电子-电子的相关作用时,由于原子相本身能量就不大,计入相关会使原子相状态方程的确定增加不定性。另外在考虑两相能量时,尤其在考虑结构的稳定性时,零点能的因素很重要。

由于氢分子间相互作用弱,氢的质量小,RMS 运动大,所以使得氢很容易压缩。在 1 GPa 压力下,氢的密度是零压下的两倍。100 GPa 时为零压下的 8 倍。而金在 100GPa 压力下,密度只是零压值的 1.32 倍。

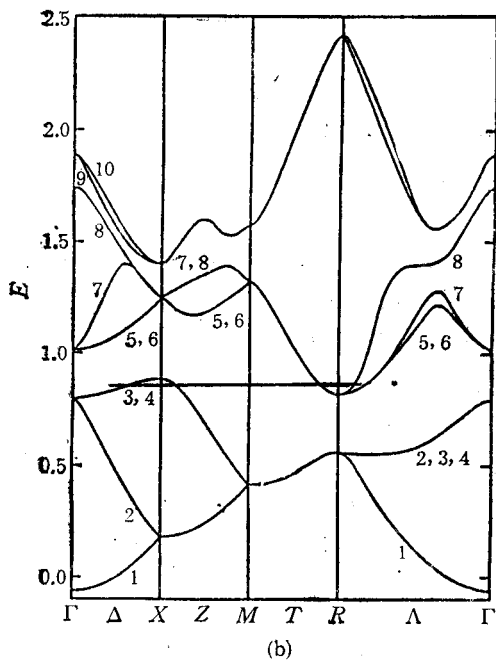
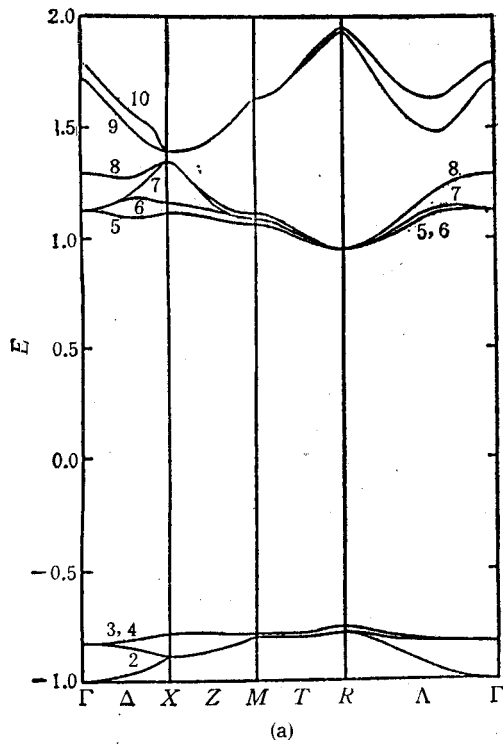


图1 以 P_2 结构为基础, 计算的氢在不同压力下的能带结构

(a) $\rho/\rho_0 = 1, P = 0$ (GPa);
 (b) $\rho/\rho_0 = 11, P = 220$ (GPa)

Friedli 和 Ashcroft^[5] 以 P_2 结构为基础, 用 LCAO 方法计算了分子氢固体在不同压力物理

下的能带结构。计算时, 假定分子内质子之间距离保持固定, 并假设分子轴取向有序。结果表明, 当氢的密度比常压值增加 5—6 倍时, 能带表现出明显的自由电子的特征。而当密度增加到常压值的 9.15 倍即 0.83g/cm^3 , 相应的压力为 1.7Mbar 时, 在氢分子相内, 发生导带与价带的交叠, 能隙变为零。从该能带结构还可看出, 常压时, 最低能隙是间接能隙, 能隙值为 9.2 eV。实验结果表明, 分子氢固体在常压条件下, 电子跃迁是 11eV 的激子(exciton)带, 和价带到导带之间 15eV 的跃迁与上述理论结果有相当大的差别。图 1 是分子氢固体常压和 220 GPa 时的能带结构。

二、研究金属氢的高压方法

为了从实验上证实金属氢的存在, 早年采用过的高压方法有动态冲激波方法、等熵压缩方法^[6,7]和静态高压方法^[8]。这些方法都曾使压力达到过 100GPa 以上。

动态冲激波法产生的压力, 至少可比静态压力高一个数量级以上, 压力容易做得很高是其主要优点。但冲激波压缩是以绝热方式进行, 大部分能量转化为热, 使样品温度升得很高, 高的可达万度以上量级。这时氢是固态还是等离子体已很难说。同时冲激波压力持续时间短, 只有 0.1—1 μs , 使许多深入的物理测量很难进行。

动态等熵压缩方法, 压力也可做得很高, 但压力上升不如冲激波陡峭, 因此样品温度上升会小得多, 而且压力持续时间可达 10 μs , 与冲激波相比, 有很大的改进。1972 年, Grigorev 等^[9]利用等熵压缩方法, 在 280GPa 和 720K 的条件下, 用 γ 射线探测, 发现氢的密度突然从 1.08g/cm^3 , 变为 1.3g/cm^3 , 他们认为是氢变成了金属氢。1978 年, Hawke 等^[7]利用磁爆聚等熵压缩方法, 测量了氢和氦在高压下的电导率。他们发现液氢在压力达到 200GPa 时密度值达到 1.06g/cm^3 , 并变成了导体。但在氦的实验中, 压力直到 500GPa 时氦仍是绝缘体, 无金属

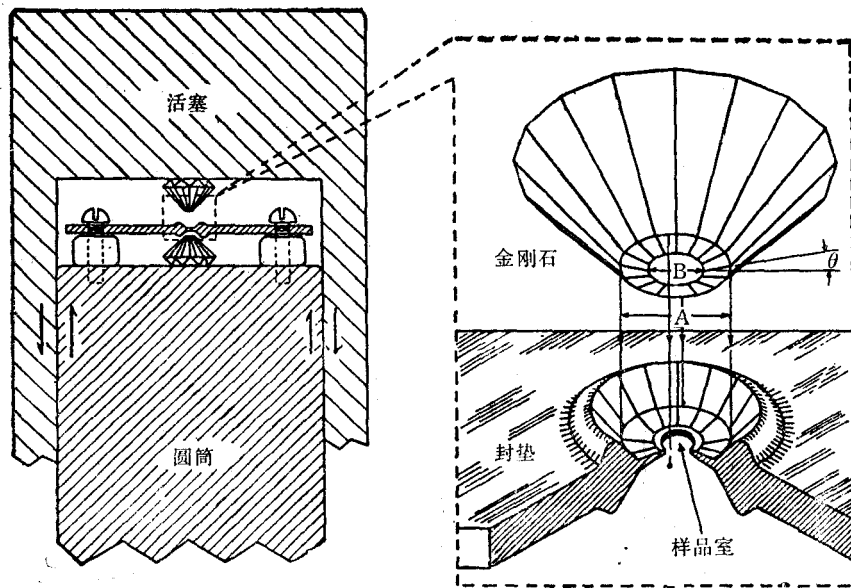


图2 金刚石压砧、封垫及加压用的活塞、圆筒系统

化迹象。

1975年, Vereschagen 等^[8]采用静态压力方法在金刚石上进行氢的实验,发现在 4.2K 和大致 1Mbar 条件下,溅射在金刚石上的氢,电阻率有 6 个数量级的下降。当卸压临近转变点附近时,加热样品,有解冻现象出现,这时氢的电阻迅速回升到起始值。他们解释氢电阻的巨大变化,是因为转变为金属氢引起的。

研究金属氢取得重大进展,是用毛河光, Bell 等用 15 年时间改进发展起来的金刚石压砧 (diamond anvil cell——DAC) 技术。这种技术目前已可重复产生 2 Mbar 以上的压力。DAC 的优点是不仅可以产生高的静态压力,而且还可透过多种射线,在兆巴高压区内进行光吸收、拉曼散射,布里渊散射和 X 射线衍射的研究。DAC 中的压力可由红宝石荧光 R 线的压致频移,和在 X 光实验中,由已知状态方程的一些元素或化合物晶格常数的变化加以标定。图 2 是 DAC 装置示意图。

三、氢的相变——分子金属氢和原子金属氢

近期的理论指出^[4,5,9,10,11]: 分子氢固体可

存在一些有趣的相变。它们的出现依赖于仲氢-正氢的浓度比,依赖于温度和压力条件。这些相变是: (1) 分子取向有序相变^[4,11]; (2) 在分子相内由于能带重叠,转变为分子金属氢。转变压力估计在 170 至 210GPa 之间^[4,5,12]; (3) 分子键解体,发生金属-金属转变,变成原子相金属氢。转变压力估计在 300 至 400GPa 之间^[4,9,11],并有结构变化。

对分子晶体而言,所谓取向有序相变,是由分子轴沿晶体特定方向有序排列造成的,而分子晶体的结构相变则由分子中心构成的空间群发生改变而造成。分子晶体的相变可以是取向性的,也可以是结构性的,甚至可以兼而有之。

1. 分子取向有序相变

在低压固体氢中,每个氢分子几乎处于旋转自由的状态。仲氢分子由于球形对称,旋转量子数 $J = 0$, 不能取向有序。但正氢分子的旋转量子数 $J = 1$, 其分子可沿特殊方向取向排列,从而引起取向有序相变。仲氘和正氘,与仲氢和正氢正好相反,它们各自的旋转量子数分别为 $J = 1$ 和 $J = 0$ 。在正氢 ($O-H_2$) 和仲氘 ($P-D_2$) 以及在正-仲氢富含 $J = 1$ 成分的混合物中,由于旋转量子数 $J = 1$, 可以发生取向

有序相变。

在常压和 2.8K 条件下, 正氢发生有序-无序相变, 使分子轴沿特殊晶体方向排列。这种有序还使各向异性分子间的相互作用能变为最小。该相互作用主要是电四极-四极 (electromic quadrupole-quadrupole) 作用, 而且 $EQQ \sim R^{-3}$, R 是分子间距。有序温度与密度 $\rho^{5/3}$ 成正比。

仲氢的有序与正氢不同。仲氢分子在压力增加时, 各向异性相互作用增加, 至一临界密度时, 仲氢基态波函数发生各向异性畸变, 于是分子发生取向有序, 被称为“对称破缺”相变 (broken symmetry phase——BSP transition)^[13]。理论^[14]估计氢从对称相转变为对称破缺相 (BSP) 的转变压力在 100GPa 以下。Ceperley 和 Alder^[15]用 Monte Carlo 方法计算, 指出该相变将发生在 100GPa 附近。

在氘中, 由于旋转能级间的间隔比氢中为小, 预计对称破缺相变将发生于比氢为低的压力下。Silverd 和 Wijngaarden^[16]的实验证实正氘的 BSP 相变发生于 28GPa。

Lorenzana 等^[13]发现氢的对称破缺相变发生于 110GPa, 8K 的压力温度条件下。正如在正氘的 BSP 相变中所观察到的, 仲氢对称破缺相变的主要标志也是 $J = 0-2$ 的旋转带的消失。同时振子 (vibron) 频率也发生不连续变化。

2. 分子金属氢

1988 年, Hemley 和 Mao^[2]在 77K 温度和高压下研究正常氢的拉曼谱时发现, 表征固体氢分子中 H-H 伸展振动的振子 (vibron) 频率在 145GPa 压力下发生不连续变化, vibron 频率突然下降 100cm^{-1} 。然后又随压力非线性地连续下降。他们测量的最高压力是 200GPa。当时 Hemley 和 Mao 解释为氢分子相内的结构相变, 是由高密度下的四极矩之间的相互作用所引起, 并认为是低压已存在的有序-无序相变的延伸。后来 Lorenzana 等^[16]在 0—160 GPa 和 4.3—150K 的压力、温度区域内进一步测量氢的相界时, 在 153GPa, 77K 条件下也观

察到上述 vibron 不连续的转变。并指出新相是事先没有预料到的相, 不是低压取向有序相的延伸, 与仲氢和正氢的浓度无关, 这是一有序相, 他们称为氢-A(H-A) 相。重要的是, 在发生 vibron 不连续变化后的很大一段压力范围内, vibron 并未消失, 说明直到 200GPa 的高压时氢仍是分子相, 分子键并未解体。

与氢一样, 在氘中也观察到 vibron 频率有不连续变化^[17], 但发生不连续变化的压力升高到 $190 \pm 20\text{GPa}$ 时温度仍是 77K。这说明这种转变有很大的同位素效应, 这对了解该转变的性质有重要意义。在氢分子固体中, 取向有序转变的同位素效应是比较明显的。在较重的同位素 D_2 中, 由于旋转常数比 H_2 低, 取向有序的转变压力比 H_2 小。在 $J = 0$ 的固体中, 和正-仲混合体中, 也都有这种情况。由于 D_2 的取向有序转变发生于较低压力, 而现在的结果是在很高的压力下得到的, 说明 vibron 不连续不能简单地用有序化机制说明。 H_2 和 D_2 中不同的转变压力, 反映了两种同位素稳定性的不同。Ashcroft^[18]指出, 这是由于两种同位素的零点能差别很大引起的。

在 77~295K 温度范围内, 进一步的高压实验还发现^[19], 当温度增加时, 氢振子频率不连续变化量 $\Delta\nu$ 减少, 转变点向高压区移动。例如, 当温度为 77K 时, $\Delta\nu = 100\text{cm}^{-1}$, 转变压力 $P_{tr} = 152\text{GPa}$; $T = 130\text{K}$ 时, $\Delta\nu = 35\text{cm}^{-1}$, $P_{tr} = 165\text{GPa}$; 高于 150K 和 170 GPa 时, $\Delta\nu \simeq 0$, 观察不到振子频率的不连续变化。这种现象是临界现象。在临界点之下, 相变是不连续的。在临界点之上相变是连续的。

Hemley 等^[20]在对氢分子固体的晶格声子谱和旋转带进行的测量中发现, 在 150GPa(77 K)转变点时, 这两物理量并无不连续变化。说明当转变发生时, 氢的晶体结构并无实质性的改变。这说明这一转变更与电子行为有关。

Lorenzana 等^[21]根据 Barbee 等^[9]的理论认为, 150GPa, 77K 时发生的转变是氢的绝缘-金属转变, 新相 H-A 相是半金属相或金属相。在转变点, 振子频率的突然减小, 是由于转

变为半金属或金属后，氢分子中成键束缚电子转移进入导带，变成巡游电子，库仑力受到屏蔽，使分子键弱化而造成的。实际上，这可能就是近期理论^[4,5,12]指出的氢的一种金属化途径——能带重叠造成的分子相金属氢。理论估计转变压力范围在 170—250GPa 之间，其下限与实验值很相近。

Garcia 等^[12]的理论还指出，与取向有序的 hcp 相比，取向无序 hcp 相更不利于氢的金属化，即前者的能隙比后者小。他们估计，在 $T = 0\text{K}$ ，取向有序绝缘相转变为分子金属氢的临界压力为 180GPa，与实验值很接近。Lorenzana 等^[21]指出，在临界点以上，随着压力增加，氢样品将连续地从取向无序绝缘体转变为取向有序的金属。所以氢金属化转变过程，也包含着有序-无序的转变。

为了进一步从实验上证实氢在 150GPa，77K 转变为金属，Mao 等^[22]和 Hanfland 等^[23]分别在不同压力下对氢进行了光反射率和吸收的测量。实验结果表明，在压力超过 150GPa 之后，随着光子能量减小，在近红外区，氢的光反射率和吸收都有明显的增加。反映了能隙闭合前光吸收和反射率的变化。这种变化符合 Drude 自由电子模型对光吸收和反射率的要求。

金属的特征就是存在自由电子。这种自由电子对金属的光学性质有决定性的影响。金属光学行为可用 Drude 自由电子模型来解释。按该模型，复介电常数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ 的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 可分别表示为

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_{1B} - \omega_p^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2),$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \omega_p^2 \tau / \omega (1 + \omega^2 \tau^2),$$

其中 n 和 k 是复折射率 $N = n + ik$ 的实部和虚部， ϵ_{1B} 是来自带间跃迁的介电贡献， ω_p 是金属中自由电子的等离子体振荡频率，正比于自由电子的浓度， τ 是电子弛豫时间。利用上述关系，拟合实验测定的近红外区的反射率和光吸收，可以定出氢的 ω_p 和 τ 值。

当压力为 161GPa 时，分别从反射率和光吸收得到的氢的等离子体频率 ω_p 都是 1.5eV。然而从两种测量得到的电子散射时间 \hbar/τ 是不

同的。从反射率得到的 $\hbar/\tau = 0.8\text{eV}$ ，而从吸收得到的 $\hbar/\tau = 0.04\text{eV}$ 。两者相差 20 倍，原因尚不清楚，也许是由于 Drude 模型过于简单所致。

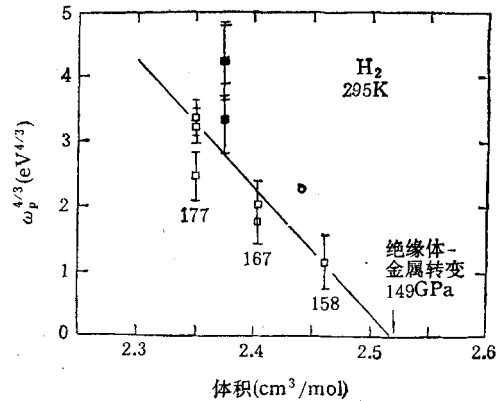


图 3

图 3 是氢相变后等离子体频率 $\omega_p^{4/3}$ 与克分子体积关系图^[22]。当压力从 158GPa 增加到 177GPa 时， $\hbar\omega_p$ 从 1.1eV 增加到 4.2eV。由这些实验值非线性内插，得到 $\omega_p = 0$ 时的克分子体积 $V = 2.52\text{cm}^3/\text{mol}$ 。从氢的状态方程可算出该体积所对应的压力为 149GPa。与 Vibron 频率发生不连续变化所在的压力点非常吻合。当压力增加时，氢中等离子体频率 ω_p 从 149GPa 压力下为零开始，随着压力增加而线性增加，表明自由电子在逐步增多，金属特性在增加。对分子氢发生绝缘——金属转变提供了重要的实验证据。

总结以上理论和实验的结果，可以得出分子氢固体间接能隙与克分子体积之间的关系曲线，结果见图 4^[22]。图中 \circ 是 Friedli 和 Ashcroft^[2] 的计算结果， \bullet 是 Min 等^[4] 的理论结果， V_0 和 V_{HG} 分别是分子氢固体常压克分子体积和根据 Hertzfeld-Goldhammer 判据得出的氢金属化转变时的体积。常压下，间接能隙值与直接能隙 E_0 和激子能量 E_x 都不同，随着压力的增加，预计 E_0 、 E_x 也将减小。图中 R 是 Mao 和 Hemley 根据 Raman 谱强度推算出的能隙值。可以看出实验和理论符合得很好。进一步说明 150GPa，77K 处的突变是分子氢变成分

子金属氢的实验证据。

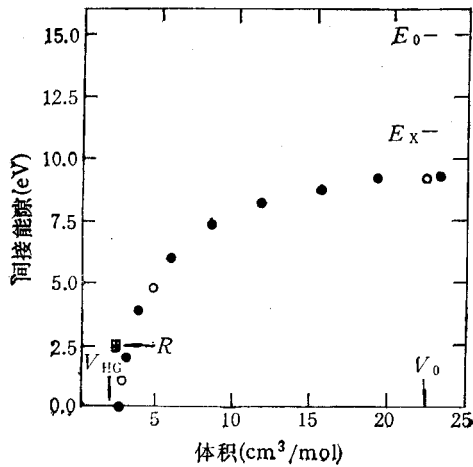


图4 氢的间接能隙与克分子体积的关系

以上这些结果都支持了氢在分子相内发生了绝缘—金属的转变,变成了分子金属氢,但仍有人期望获得更直接的实验证据,例如电阻率变化的直接实验证据。不过在兆巴压力范围内进行电阻测量目前仍是困难的。现在进行电阻测量时,使用的最高压力不超过 70GPa。

对 150GPa 处氢 Vibron 频率的不连续变化有人怀疑是一种新现象,而不是上面解释的绝缘—金属转变过程。

3. 原子相金属氢

前面已指出,理论^[4,9,11]预言氢分子键解体、转变成单原子相金属氢的压力范围在 300~400GPa 之间。

Mao 等^[24]在 77K、最高压力到 250GPa 的氢光学实验中发现,即使在 200GPa 高压下,氢的分子键仍是稳定存在的。其次,在 180GPa 处,氢的 Vibron 强度增加 10 倍。Mao 等认为,这是由于此压力下电子跃迁能量 (~2.4eV) 与激光激发能量相匹配,引起共振造成的。他们还观察到,随着压力增加, Vibron 峰的强度降低,共振频率向长波方向移动。说明氢的电子结构在变化。最后,当压力超过 200GPa 时,氢样品的透射减少,反射率明显增加。至 250GPa 时,氢变成不透明,以致无法再进行拉曼谱 Vibron 的测量。这些结果说明氢的金属特征在进

一步增加, Mao 等认为这可能是氢分子开始拆键变成原子相金属氢的征兆。

四、金属氢的一些物理性质

1. 金属氢的高温超导性

简单金属的电子-声子耦合常数是随系统的密度增加而增加的。金属氢的密度预计是简单金属中最高者。另外金属氢原子质量小,零点能大,德拜温度 Θ_D 高达 $3.5 \times 10^3 K$ 。这两个重要因素促使 Ashcroft^[25] 首先指出金属氢是超导转变温度 T_c 很高的超导体。Ashcroft 是从弱耦合 BCS 超导理论出发得出上述结论的。他算出金属氢的电子-声子耦合常数 N_0V 的下限值为 0.25, 他预计金属氢的超导转变温度为 54.5K。

1984 年, Min 等^[4]在 McMillan 强耦合理论上预言金属氢的超导转变温度为 250 K, 并认为这只是下限值。

1989 年, Barbee 等^[26]利用 BCS-Eliashberg 理论,以畸变初基六角结构为基础,预言金属氢的超导转变温度为 $230 \pm 85 K$ 。Barbee 等的理论曾成功地预言过 Si 的高压金属相的超导性,而且其估计的超导转变温度与实验值极为吻合。金属氢的超导性还与结构有关。

Barbee 等还进一步指出,与原子相金属氢一样,分子金属氢也具有高温超导性。金属氘估计也具有高温超导性。

2. 金属氢和金属氘的基态是液态

氢在低压下是范德瓦尔斯键量子固体,分子相的零点能以氢分子的振动能 ($\hbar\omega/2 = 0.25 eV$) 为主。在极高压下,致密金属相的零点能由等离子体频率决定^[9]。由于零点能特别大, Ashcroft^[27]和其他科学家指出,金属氢和金属氘的基态都是液态,它们都是量子液体。同时由于质子 (proton) 和氘子 (deuteron) 液体分别服从费米-狄拉克和玻色-爱因斯坦统计,所以两者的物理性质不同,氘的液体中存在超流性。

3. 金属氢的稳定性

原子相金属氢的能量比分子相固体氢高^[1],因而金属氢是亚稳的。从理论上阐明金属氢的稳定性具有重要意义。

Salpeter^[28]认为整块金属氢晶体同时转变为分子氢的可能性不大,即使是很小的原子簇也是这样,这是因为所需的激活能很大。但一对表面氢原子通过量子力学隧道效应穿透金属氢表面位垒而蒸发逃逸的可能性则很大。Salpeter指出,一对氢原子逃逸出金属氢表面的消失时间为

$$\tau_s \sim (2\nu_D)^{-1} e^{G_s},$$

其中 G_s 是位垒穿透因子,与一对质子的总质量和表面势垒有关。 ν_D 是德拜频率。

Salpeter 根据这种机制,估计整块宏观金属氢晶体的典型寿命 $\leq 100s$ 。为防止金属氢蒸发,Salpeter 提出可用加压方法或涂保护层的办法,防止氢逃逸。

五、降低金属氢转变压力的方法

鉴于氢由绝缘向金属转变的压力,在兆巴量级范围技术上存在不少困难,而且即使能实现金属氢的转变,但由于压力高、空间小、产量低,无法进入实用状态。因此有人提出一些降低金属氢转变压力的方法。

1. Gilman^[29]的方法

1971年, Gilman 提出把氢置于介电常数较大的媒质中,可以降低金属氢的转变压力。Gilman 的方法是以常压下稳定的 LiF 为基础,制造 LiH₂F 化合物。他估计 LiH₂F 是稳定的金属,或在加适当压力后变成金属,氢将以“原子对”有序方式存在于 LiF 面心立方晶格的空隙中。但在极高压下,氢将以“不成对”的周期排列方式存在于 LiF 晶格中。

LiF 在常压时的介电常数 $\epsilon = 1.92$ 。由于能量与介电常数的平方成反比,所以当把氢置于 LiF 晶格中时,分子氢的结合能 (≈ 52 kcal/mol) 和金属氢的结合能 (≈ 11 kcal/mol) 之差将减小 $\epsilon^2 = 3.7$ 倍。新的能量差大致是 11 kcal/mol,对应的转变压力也就只需 40 kbar,

比形成纯金属氢所需压力小一个数量级以上。

Gilman 指出 LiH₂F 含氢量相当高,是理想的储氢和核聚变燃料。表 1 分别列出了 LiH₂F 和其他含氢材料氢原子的个数。

表 1

含氢材料	氢原子数/cm ³
液体氢	8.5×10^{22}
金属氢	39.2×10^{22} (估计)
LiH ₂ F	12.3×10^{22} (估计)
LiH	5.8×10^{22}

由于 LiH₂F 中氢原子是周期排列的,估计其电导率相当大,并具有金属导电性。再就是在 LiH₂F 中,氢子晶格的德拜温度很高,约为 2500K,所以 LiH₂F 也可能存在超导性,而且其超导转变温度还相当高。

2. Carisson 和 Ashcroft^[30]方法

1983年, Carisson 和 Ashcroft 提出降低氢由绝缘向金属转变压力的新方法,其途径有两条: (a) 注入杂质或缺陷以降低价带和导带之间的能隙。Carisson 和 Ashcroft 估计有 10% 浓度的杂质,这将使氢两相能量差减小一半。从而使转变压力减小很多。他们还认为用过渡金属元素作杂质最为合适。(b) 利用激光或同步辐射光源照射,以产生电子-空穴对,从而在绝缘相中产生负压力,以降低外压力效应。他们估计,当分子相有 x 浓度的电子-空穴对存在时,氢状态方程将移动

$$P e^{-x} = -x(dE_H^0/d\Omega_{a1}),$$

其中 Ω_{a1} 是每一原子的体积, E_H^0 是氢分子相的能隙。若能获得 5% 的电子-空穴浓度,将可获得相当于 35 GPa 的额外压力。

- [1] E. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, 3(1935), 764.
- [2] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, 61(1988), 857.
- [3] H. K. Mao and R. J. Hemley, *Science*, 244(1989), 1462.
- [4] B. L. Min et al., *Phys. Rev. B*, 30(1984), 5076; *ibid* 33(1986), 6383.
- [5] Carlos Friedli and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, 16(1977), 662.
- [6] F. V. Grigorev et al., *ZhETF Pis. Red.*, 5(1972), 286.

- [7] P. S. Hawke et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 994.
- [8] L. F. Vereshchagen et al., *Pis'ma Zh. EKSP Teor. Fiz.*, **21**(1975), 190; *JETP Lett.*, **21**(1975), 85.
- [9] T. W. Barbee et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1150.
- [10] D. E. Ramaker et al., *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 812.
- [11] M. D. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 2092.
- [12] A. Garcia et al., *Euro. Phys. Lett.*, **13**(1990), 355.
- [13] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1939.
- [14] A. Lagendik and I. F. Silvera, *Phys. Lett., A*, **84**(1981), 28.
- [15] I. F. Silvera and R. J. Wijngaarden, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 39.
- [16] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2080.
- [17] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1393.
- [18] N. W. Ashcroft, *Z. Phys. Chem.*, **156**(1988), 41.
- [19] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Sciences*, **249**(1990), 391.
- [20] R. J. Hemley et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 2670.
- [21] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1901.
- [22] H. K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 484.
- [23] M. Hanfland et al., *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 8767.
- [24] H. K. Mao and R. J. Hemley, *Science*, **244**(1989), 1462.
- [25] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), 1748.
- [26] T. W. Barbee et al., *Nature*, **340**(1989), 369.
- [27] N. W. Ashcroft, In "Physics of Solids under High Pressure" Ed. by J. S. Schilling and R. N. Shelton, North Holland Publishing Co, (1981)
- [28] E. E. Salpeter, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 560.
- [29] J. J. Gilman, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1971), 546.
- [30] A. E. Carlsson and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1305.

有机半导体材料与器件应用

宋 登 元

(河北大学电子系, 保定 071002)

有机半导体材料的研究与器件应用是近年来微电子学和光电子学发展的新领域。有机半导体器件低的成本和相对简单的制备工艺受到了发达国家的高度重视。本文简单分析了有机半导体材料的特点,介绍了有机太阳能电池、肖特基二极管、异质结光电探测器和场效应晶体管的发展状况,并指出了今后器件的改进方向。

Abstract

Organic semiconductors and their device applications have opened up a promising new field of research in microelectronics and optoelectronics. Much effort has been devoted to organic semiconductor devices due to their advantages of low material and processing costs. This paper gives a brief discription of the physical properties of organic semiconductors followed by an overview of the progress made to date in their application in photovoltaic cells, Schottky diodes, heterojunction photodetectors and field effect transistors. Future directions for improvement are also presented.

在现代微电子工业中,有机材料通常是作为一种性能优异的绝缘体而被广泛地应用(如集成电路中的封装材料、钝化膜和光刻过程的光致抗蚀剂)。然而早在30多年前,科学家们就已发现某些有机材料具有半导体的性质,此后进行了对这类材料性质和应用的研究。但这一领域的工作呈现蓬勃发展的局面却是近10年内的事情。由于有机半导体器件具有成本低

和制备工艺相对简单等优点,因此各技术先进的国家对这种材料及器件的研究、开发和生产都极为重视。除进行有机半导体材料的基础理论研究外,有机太阳能电池、肖特基二极管、有机/Si异质结器件和场效应晶体管的研究也都获得了很大进展。更为吸引人的是有机分子材料在非线形光学^[1]、激光静电印刷机和复印机中的光电导材料^[2]、集成光电子学、化学传感器和