

锗烷(GeH_4)的高压超导相*

高国英 崔田 马琰铭[†] 邹广田

(吉林大学 超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

摘要 通过从头算演化理论的结构预测方法,文章作者提出了 GeH_4 的一个高压金属相结构(单斜 C2/c)。这一结构包含奇特的“ H_2 ”单元。焓的计算结果表明, GeH_4 在压力低于 196 GPa 时分解为单质 Ge 和 H_2 ,而在高于这一压力时 C2/c 结构稳定存在。在 220 GPa 压力下,线性响应微扰理论的计算结果表明,C2/c 结构的电子-声子相互作用参数为 1.12,其超导转变温度达到 64 K。

关键词 锗烷,高压,超导电性,电子-声子相互作用

Superconducting high pressure phase of GeH_4

GAO Guo-Ying CUI Tian MA Yan-Ming[†] ZOU Guang-Tian

(National Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Through ab initio evolutionary methodology, we reveal a high-pressure metallic structure of GeH_4 with C2/c symmetry. This structure contains novel “ H_2 ” units. Enthalpy calculations suggest a wide decomposition ($\text{Ge} + \text{H}_2$) pressure range of 0—196 GPa, above which the C2/c structure is stable. Perturbative linear response calculations for C2/c at 220 GPa predict a large electron-phonon coupling parameter of 1.12 and a resulting superconducting critical temperature of 64 K.

Keywords GeH_4 , high pressure, superconductivity, electron-phonon coupling

自从 1911 年荷兰科学家卡末林·昂尼斯(Kamerlingh Onnes)^[1]在 4.2 K 发现汞的超导电性以来,超导材料的研究就成为凝聚态物理学的焦点课题。然而,直到 1985 年,超导转变温度(T_c)的最高纪录仍未突破 23.2 K (1973 年发现于 Nb_3Ge 化合物)。1986 年,贝诺茨(L. G. Bednorz)与缪勒(K. A. Müller)^[2]首次报道了铜基氧化物超导体($\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{\text{y}(3-x)}$)的 T_c 大于 30 K,这在全世界范围内掀起了探索高温超导体的热潮。1987 年,科学家们^[3,4]又在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物中发现了 T_c 大于 90 K 的铜基氧化物超导体,首次使超导研究进入了液氮温区。随后, T_c 的最高纪录不断被刷新,甚至超过了 200 K ($\text{Sn}_6\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_y$)^[5]。然而,尽管铜基氧化物超导体的 T_c 已经达到了很高的值,但这类超导材料属于复合材料,实验上合成工序复杂,且成本较高,大规模应用还存在着困难。最近,日本科学家又报道了一种新型铁基超导材料(氟掺杂镧氧铁砷化合物, T_c 为 26 K)^[6],这引起了超导研究工作者的广泛关注,并成为新的研究热点。最新的研究表明,在压力作用下,氟掺杂钐氧铁砷化合物

的 T_c 可达 55 K^[7]。理论研究表明,铜基氧化物超导体和新型铁基超导材料都无法用传统的 BCS 理论^[8]来合理解释它们的超导产生机制。这两类超导体可以界定为非传统超导体。

2001 年,日本科学家 Jun Nagamatsu^[9]等人发现,具有简单层状结构的 MgB_2 为超导体,其 T_c 达到 39 K,这在超导领域引起了巨大的轰动。深入研究发现, MgB_2 的超导产生机制可以用 BCS 理论来合理表征。所以 MgB_2 是典型的传统超导体。 MgB_2 超导体的发现极大地激发了科学家们在简单化合物中探索高温超导体的兴趣。简单化合物超导体具有潜在的优势,比如,造价低廉,制备简单,有大规模应用的前景。众所周知,单质氢因其具有低的质量密度和高的弹性硬度,可能成为高温超导体,受到人

* 国家重点基础研究发展计划(批准号 2005CB724400)、国家自然科学基金(批准号 :10676011)、2005 年度教育部新世纪优秀人才支持计划、2006 年度吉林省杰出青年科学研究计划、2007 年度长江学者计划资助项目

2008-11-12 收到

[†] 通讯联系人, Email : mym@jlu.edu.cn

们的广泛关注. 在高压下单质氢会发生金属化, 并可能具有很高的超导转变温度^[10]. 理论研究表明, 单质氢的 T_c 最高可以达到 600 K^[11-13]. 但遗憾的是, 实验上在 342 GPa^[14] 压力下仍未发现单质氢的金属化. 最近, 科学家们创造性地提出, 是否可以通过压缩氢的化合物来实现氢的金属化? Ashcroft 等人^[15] 首次通过系统的理论计算指出: 第 IV 主族氢化物 (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 和 SnH_4) 的金属化压力明显比单质氢要低很多. 这主要是因为, 在此类氢化物中氢原子已受到第 IV 主族元素的预压缩(以 CH_4 为例, 它在 38 GPa 压力下的平均电子数密度等同于单质氢在 150 GPa 压力下的数值), 因此, 对此类氢化物加压可以在较低压力下实现氢的金属化. 另外, 此类氢化物中每个分子含有 8 个价电子, 与 MgB_2 相类似, 具有成为高 T_c 超导体的可能. 最近 Chen^[16] 和 Eremets^[17] 等人从实验上证实了 SiH_4 在大约 50—60 GPa 压力下发生金属化. 同时 Eremets^[17] 等人首次从实验上发现 SiH_4 在 96 和 120 GPa 压力下具有超导电性 (T_c 大约为 17 K). 这些实验工作很好地验证了前期的理论预言结果, 并证实了第 IV 主族氢化物中寻找高温超导体是可行的. 最近, 理论上预言了 SnH_4 的 T_c 可以达到 80 K^[18]. 但对 GeH_4 的高压超导行为的报道还很少^[19, 20], 而且也仅限于套用前人提出的 SiH_4 的高压结构来开展的. 因此, 我们利用一种新发展的从头算演化方法^[21-23], 预言了 GeH_4 在压力大于 196 GPa 时具有单斜 C2/c 结构, 并推测这一结构在 220 GPa 压力下具有 64 K 的高超导转变温度. 我们的这一研究结果发表在美国《物理评论快报》(Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107002)上.

基于从头算演化算法的结构预测手段主要用于在给定的温度和压力条件下寻找材料的最稳定结构. 此方法最显著的特征是, 只需要给定材料的化学组分就可以合理可靠地预测出材料的稳定结构. 这一方法已经得到了广泛的应用^[24-26]. 我们利用该方法对 GeH_4 进行了高压下的结构预测, 发现了一个奇特的具有 C2/c 对称性的层状单斜结构, 如图 2 (b)和(c)所示. 在每一层中, Ge 原子除了与占据 H2 位置的氢原子成键外还与占据 H1 位置的“ H_2 ”单元成键. 在“ H_2 ”单元中, 占据 H1 位置的氢原子之间的键长与 H_2 分子中的氢原子之间的键长相近. 此外, 我们还发现了一个具有 $\text{P2}_1/\text{m}$ 对称性的单斜结构, 如图 1 (a)所示. 在此结构中, 最近邻的 Ge 原

子之间排成“之”字链, 这些“之”字链之间通过“ H_2 ”单元相连接. 但这一结构不稳定, 分解成单质 Ge 和 H_2 .

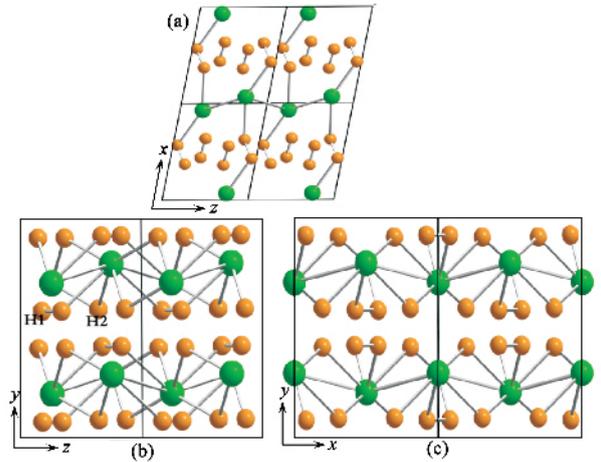


图1 (a)沿 y 轴的反方向看到的 $\text{P2}_1/\text{m}$ 结构 (b)和(c)分别是沿着 x 和 z 轴的反方向看到的 $\text{C2}/\text{c}$ 结构. 大球和小球分别代表 Ge 原子和 H 原子

判断一个结构是否热力学稳定, 最重要的是看它的吉布斯自由能(绝对零度下, 即为焓)是不是最低. 因此, 在图 2 中我们给出 $\text{C2}/\text{c}$ 结构, 前人提出的各种结构以及分解结构 ($\text{Ge} + 2\text{H}_2$) 相对于 $\text{P2}_1/\text{m}$ 结构的焓差随压力的变化曲线. 结果表明, 当压力低于 225 GPa 时, GeH_4 分解为单质 Ge 和 H_2 . 这主要源于 Ge 的原子半径较大, Ge—H 键的强度相对较弱, 以致 GeH_4 在低压下容易分解. 另外, 我们还考虑了 GeH_4 分解为 GeH_2 和单质 H_2 的情况. 由于 $\text{GeH}_2 + \text{H}_2$ 的焓比 $\text{Ge} + 2\text{H}_2$ 的高, 因此我们认为 GeH_4 在低压下不可能分解为 GeH_2 和 H_2 .

氢原子质量很小, 其量子效应非常显著, 最突出的性质是零点能(原子在绝对零度时振动的能量)很大, 甚至可能影响相变序列. 因此, 我们考虑了单质 H_2 , 单质 Ge 和 $\text{C2}/\text{c}$ 结构的 GeH_4 在 220 GPa 时的零点能. 发现考虑单质 H_2 的零点能后, $\text{C2}/\text{c}$ 结构的稳定区间向低压区移动, 在压力大于 196 GPa 时就已经稳定.

确定了 GeH_4 的高压结构, 我们进一步研究了 $\text{C2}/\text{c}$ 结构在 220 GPa 压力下的电子、晶格动力学和超导行为, 如图 3 和 4 所示. 从电子能带结构(见图 3 (a))可以看到, 能带穿过了费米面, 说明此时 $\text{C2}/\text{c}$ 结构是一个金属相. 图 3 (b)给出了 Ge 和 H 的电子分类态密度, 两者存在很明显的交叠, 这表明 Ge 和 H 原子之间存在很强的轨道杂化. 此外, 我们还计算

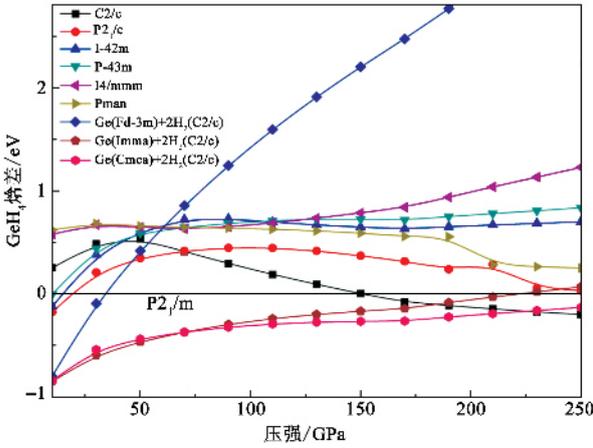


图2 GeH₄ 各种结构的焓相对于理论预测的 P₂₁/m 结构的焓的差值随压力的变化. 其中 P₂₁/c 是实验上得到的 SiH₄ 的结构. 在计算分解焓时, 单质 H₂ 采用的是 C2/c 结构, 单质 Ge 用的分别是 Fd-3m, Imma 和 Cmca 结构

了 C2/c 结构的声子谱, 在整个布里渊区内没有发现虚频的存在, 证实 C2/c 结构在其稳定的压力范围内是晶格动力学稳定的. 由于 Ge 的质量比 H 大很多, 所以低频区 (< 14 THz) 的声子模式主要来自于 Ge 原子振动的贡献, 中频区 (14—70 THz) 的振动主要是 H 的贡献, 而大于 70 THz 的高频区主要是“H₂”单元分子内振动的贡献, 如图 4(b) 所示.

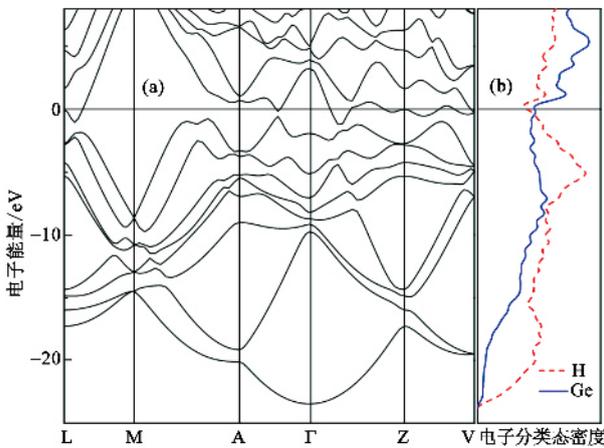


图3 (a)和(b)分别为 C2/c 结构在 220 GPa 压力下的电子能带结构和电子分类态密度

为了探索 C2/c 结构是否具有超导电性, 我们还研究了表征该结构超导行为的主要参数, 如电子-声子相互作用系数, 声子频率的对数平均值以及电子-声子相互作用谱函数^[27]. 在 220 GPa 压力下, 我们计算得到 C2/c 结构的电子-声子相互作用系数为 1.12, 表明该结构的电子-声子相互作用非常强. 通过计算得到的谱函数与声子态密度的对比 (如图 3 所示), 我们发现“H₂”单元对电子-声子相互作用起到了主导作用. 利用 Allen-

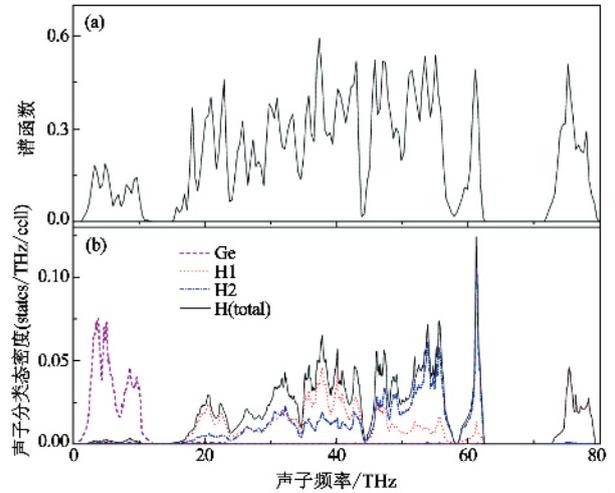


图4 谱函数 (a)与声子态密度 (b)在 Ge 和 H1, H2 以及 H(总的)上投影值的对比

Dynes 修正的 McMillan 方程 $T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1-0.62\lambda)}\right]$ ^[28], 我们预言了具有 C2/c 结构的 GeH₄ 在 220 GPa 压力下其 T_c 可以达到 64 K. 尽管这一 T_c 值比铜基氧化物超导体要低, 但对传统超导材料来说已经非常可观. 我们期待我们的理论预言能够激发此领域更加深入和系统的理论和实验工作.

参考文献

[1] Onnes H K. Commun. Phys. Lab University Leiden, 1911, 120b : 122b
 [2] Bednorz J D, Müller K A. Z. Phys., 1986, B64 : 189
 [3] Wu M K, Chu C W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58 : 908
 [4] 赵忠贤等. 科学通报, 1987, 32 : 412 [Zhao Z X *et al.* Chinese Science Bulletin, 1987, 32 : 412 (in Chinese)]
 [5] <http://www.superconductors.org/200K.htm>
 [6] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130 : 3296
 [7] Ren Z A, Lu W. Chin. Phys. Lett., 2008, 25 : 2215
 [8] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 103 : 1175
 [9] Nagamatsu J *et al.* Nature, 2001, 410 : 63
 [10] Ashcroft N W. Phys. Rev. Lett., 1968, 21 : 1748
 [11] Barbee T W, Garcia A, Cohen M L. Nature, 1989, 340 : 369
 [12] Maksimov E G *et al.* Solid State Commun., 2001, 119 : 569
 [13] Zhang L J *et al.* Solid State Commun., 2007, 141 : 610
 [14] Narayana C *et al.* Nature, 1998, 393 : 46
 [15] Ashcroft N W. Phys. Rev. Lett., 2004, 92 : 187002
 [16] Chen X J *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2008, 105 : 20
 [17] Eremets M I *et al.* Science, 2008, 319 : 1506
 [18] Tse J S, Yao Y, Tanaka K. Phys. Rev. Lett., 2007, 98 : 117004
 [19] Li Z, Yu W, Jin C Q. Solid State Commun., 2007, 143 : 353
 [20] Martinez-Canales M *et al.* J. Phys. Chem. Solids, 2007, 67 : 2095
 [21] Oganov A R, Glass C W. J. Chem. Phys., 2006, 124 : 244704
 [22] Glass C W *et al.* Comput. Phys. Commun., 2006, 175 : 713
 [23] Oganov A R *et al.* Earth Planet. Sci. Lett., 2006, 241 : 95
 [24] Ma Y *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76 : 064101
 [25] Ma Y *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78 : 014102
 [26] Oganov A R, Ma Y *et al.* Psi-k Newsletter, 2007, 84 : 142
 [27] Allen P B. Phys. Rev. B, 1972, 6 : 2577
 [28] Allen P B, Dynes R C. Phys. Rev. B, 1975, 12 : 905