

特约专栏

利用第一性原理计算分析 Bi-2212 超导机理 及 H₂S 零电阻现象的成因

卢天倪^{1,2}, 孙昱艳^{3,2}, 齐 铭^{4,2}, 周 廉^{1,2}

(1. 西安交通大学材料 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安, 710049)

(2. 西北有色金属研究院 超导材料研究所, 陕西 西安, 710016)

(3. 西安建筑科技大学, 陕西 西安, 710055)

(4. 西安航空学院, 陕西 西安, 710077)

摘 要: 利用第一性原理分别对掺杂的 Bi-2212 高温超导材料以及高压下的 H₂S 分子中各元素的分波态密度谱 (PDOS) 进行了计算。根据计算结果对 Bi-2212 的超导转变温度 T_c 随掺杂含量的改变而变化, 以及 H₂S 在高压下的零电阻现象进行了分析。在 Bi-2212 超导材料处于最佳掺杂含量时, 电子能量接近于费米面附近的超导能隙, 从而降低了形成超导电子对所需的凝聚能, 因此这些电子转变为超导电子对。另外, 靠近费米面处的电子态密度在最佳掺杂量时达到最大值, 即能够被诱导为库伯对的电子数量增多, 在上述两方面的共同作用下, 电子在较高的温度下能够更容易转变为超导电子对, 因此超导转变温度提高。同时对高压下的 H₂S 晶体的 PDOS 谱进行了计算, 根据计算的结果分析得到, 高压下的 H₂S 由于晶格的收缩破坏了原子之间的成键, 使得电子的分布已经不能满足泡利不相容原理, 而是以一种类似于“团聚”的形式存在。当对高压下的 H₂S 加载电压后, 这些“团聚”的电子能够作为载流子移动从而形成电流, 在此过程中, 电子之间很难发生碰撞, 其总动量的改变量可以认为是零, 这是造成高压下的 H₂S 能够在室温范围内表现出“零电阻”现象的成因。

关键词: H₂S; Bi-2212 掺杂; 分波态密度谱; 电子团聚; 第一性原理计算

中图分类号: TP391.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)05-0344-07

Analysis of the Bi-2212 Superconducting Mechanism and the Reason of H₂S Zero-Resistance Phenomenon by First Principle Calculations

LU Tianni^{1,2}, SUN Yuyan^{3,2}, QI Ming^{4,2}, ZHOU Lian^{1,2}

(1. State key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710014, China)

(2. SMRC, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(4. Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: In this paper, the Partial Density of States (PDOS) of each element in doped Bi-2212 high temperature superconductor and H₂S under high pressure is calculated by the first principle. According to the calculation results, we made analysis on the phenomenon that the critical temperature (T_c) of high temperature superconductor (HTS) Bi-2212 varies with doping content changing. When the Bi-2212 doping content is optimal, the electron energy is near the superconducting constrain gap, also the cohesive energy that the becoming of Cooper Pair electrons needed is decreasing, so these electrons can turn into the superconducting cooper pairs more easily under the optimal content. In addition, with the optimal doping

content, the densities of the superconductive electronics near Fermi surface increase to the maximum, which causes the number of becoming Cooper Pair electrons is increasing. Base on the two factors discussed above, the electrons can be induced to the superconducting electrons under higher temperature, thus the transition temperature of Bi-2212 increases. Last, this paper also discussed the calculation of H₂S under high pressure, it is known from the calculating results that the bond between the at-

收稿日期: 2016-10-24

基金项目: 陕西省自然科学基金资助(项目号 2015JQ5154, 2016JQ5057)

第一作者: 卢天倪, 男, 1985 年生, 博士, Email: conqueror318@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.05.04

oms can be destroyed because of the lattice contraction under high pressure. We speculate that the distribution of the electrons does not satisfy the Pauli Exclusion Principle under high pressure, but in a form liking "crowded". When H₂S is loaded voltage under high pressure, the "crowded" electrons can move as the carrier and form the electronic current. In the processing collision does not occur between electrons, thus the variation of the electron momentum is zero, so H₂S shows the zero resistance phenomenon in the room temperature under high pressure.

Key words: H₂S; Bi-2212 doping; partial density of states; electronic reunion; first principle calculation

1 前言

超导材料不同于其他材料之处就是当外界温度降低至某一特定温度时, 材料的电阻率能够从 1/500 突然下降到 1/1000000, 因此可以认为超导材料在特征温度以下的电阻率为零^[1], 即超导材料处于超导态。超导态的另一个重要特征就是内部的磁场恒等于零, 即抗磁性^[2], 超导材料所具有的特殊性质引起了物理学家们极大的兴趣, 科学家们并对此进行了长达百年的研究, 也得到了许多有价值的结果。

当超导材料由正常态向超导态转变时, 自由电子发生了凝聚, 即“配对”现象, 但是在此过程中超导体的晶格结构不发生变化, 且转变前后电子比热的差值不为零, 同时电子是由无序化向有序化进行转变, 电子在转为超导态后, 即熵值是降低的^[3, 4]。根据 BCS 理论, 超导材料的载流子正是以电子对作为超导体的载流子, 在传输电流的过程中, 电子之间不会发生非弹性碰撞从而消耗能量, 电子的总动量改变量恒等于零, 因此超导材料在超导态时的电阻率为零。

超导材料的特殊性质非常具有应用价值, 然而其较低的转变温度又不利于超导材料的实际应用, 因此科研工作者们一直在尝试着去合成一些在更高的温度下具有超导态的材料, 即高温超导材料, 其中 Bi 系高温超导材料最具有代表性的。在 1988 年 Subramanian M A 等人首先报道了有关 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系列的氧化物超导体, 其转变温度在 85 K 附近^[5]。经过一系列研究, 人们发现 Bi 系超导化合物的 T_c 值与其内部的 Cu-O 层数量有关^[6]。Bi 系超导化合物之所以能够引起广泛关注的原因在于, 一方面它是一种氧化物超导体, 根据其成键类型, 其原子间绝大多数的成键是以氧化物的成键方式即 A-O (A 代表金属) 键结合, 电学性质本应表现出绝缘体的伏安特性, 然而随着温度的降低这一系列物质在液氮温区的电学性质却表现出超导材料特有的伏安性质, 着实令超导工作者们感到兴奋; 另一方面, 对于能够成功解释低温超导机理的 BCS 电声子耦合理论并不能很好地解释铜氧化物的超导机理, 这令许多科研人员感到费解。

然而利用目前的表征手段对 Bi-2212 等高温超导材料进行微观尺度的研究, 尤其是对其电子状态进行原位观察

是很困难的, 因此能否利用理论计算的结果来寻找一种变化规律, 使其能够充分的表述电子云密度的改变是如何影响 Cu-O 层中的载流子浓度的变化, 以此来进一步影响 Bi-2212 的 T_c 的变化, 该问题将在文中进行详细阐述。

当科研工作者在继续寻找更高转变温度的超导材料时, 意外地发现硫化氢(分子式 H₂S, 分子量为 34.08) 在 150 GPa(约合 150000 个大气压), 203 K 时出现了电阻转变为零的现象^[7, 8], 令人振奋的是, 该转变温度接近室温, 然而目前仍未有报道来阐述高压下 H₂S 的电磁性质, 因此还很难将其归为超导材料。H₂S 在常温下是一种剧毒的酸性气体, 其熔点是 -85.5 °C, 沸点是 -60.4 °C, 相对密度大于空气, 为 1.19(空气密度 = 1), 微溶于水。H₂S 不仅是一种重要且应用广泛的工业原料^[9], 同时在生物学与医学领域, 其毒性也引起了人们的广泛关注^[10, 11], 在此之前, 该物质一直作为储氢材料被研究。H₂S 分子结构较为简单, 它是以 H-S-H 的形式结合而成, 电子结合的类型为 sp³ 杂化, 其中两个 H-S 键的键角为 92.1°, 因此 H₂S 属于是极性分子。最近的研究结果表明, 许多含有氢键的储能材料在高压(大于 80 GPa)的条件下都存在“零电阻”现象^[12-18], 其中已有的研究结果表明 H₂S 分子在高压的条件下, 晶格结构会发生畸变^[19], 从而使 H-S 键上的电子云出现“金属化”的特征^[20], 更容易形成电子对, 这一点也在 Duan D F 小组的报道中得到了证实^[21]。在上述讨论中, 普遍认为由于压强的增大, 导致了 H 原子周围的电子云密度越高, 然而原子间的间距并不能一味地缩减, 因此对 H₂S 晶格结构在高压下究竟如何变化也没有给出适当的结论。另外, 在高压下电阻为零的材料能否认为它就是超导材料这一问题, 本文利用第一性原理对高压 H₂S 中各元素的分波态密度谱线(PDOS)同 Bi-2212 超导材料的 PDOS 计算结果进行了比较, 并对上述问题进行了讨论。

2 实验

按照 Fujihisa H 的研究结果, 对不同掺杂比例的 Bi-2212 与高压下的 H₂S 进行分子模型的建立^[25]。其中, Bi-2212 模型利用 Yb 元素分别替换其中的 Sr 位与 Ca 位, 其通式表述为: Bi₂Sr_{2-x}Yb_xCaCu₂O_{8+δ} 与 Bi₂Sr₂Ca_{1-y}Yb_yCu₂O_{8+δ} 两种形式, Sr 位掺杂的掺杂含量分别为 $x = 0.000$,

0.010, 0.050, 0.100, 分别表示为 pured, Sr01, Sr05 与 Sr10; Ca 位掺杂的掺杂含量分别为 $y = 0.000, 0.005, 0.010, 0.020$, 分别表示为 pured, Ca05, Ca10 以及 Ca20, 其中 Sr 与 Ca 位的最佳掺杂样品分别为 Sr01, Ca05。

对于加压时 H_2S 的模拟, 可以使其晶格体积分别缩减至 0.86 V, 0.73 V 与 0.61 V, 即晶格常数 a, b, c 在高压下同时缩减为初始值的 95%, 90% 与 85%, 并用 100 V, 86 V, 73 V, 61 V 分别代表不同晶格体积的 H_2S 分子, 随后利用第一性原理分别计算 Bi-2212 中的 Sr, Ca 与 Cu 元素以及 H_2S 中的 H 与 S 元素电子态密度谱线 (Practical Density of States, PDOS)。计算方法采用 FLAPW 法 (Full-Potential linearized Plane Wave) 与 LO 法 (Local Orbit)^[23], 同时考虑了能带密度近似 GEA (Gap Energy Approximation), 计算程序为 CASTEP。

3 结果与讨论

3.1 Bi-2212 掺杂计算分析

图 1 和图 2 分别为 Bi-2212 中 Yb 元素替换 Sr 位时 Sr 与 Cu 元素的 PDOS 谱图, 由于 Sr 元素 p 电子与 Cu 元素 d 电子的态密度较大如图 1a 和图 2a, Sr 元素的 s 与 d

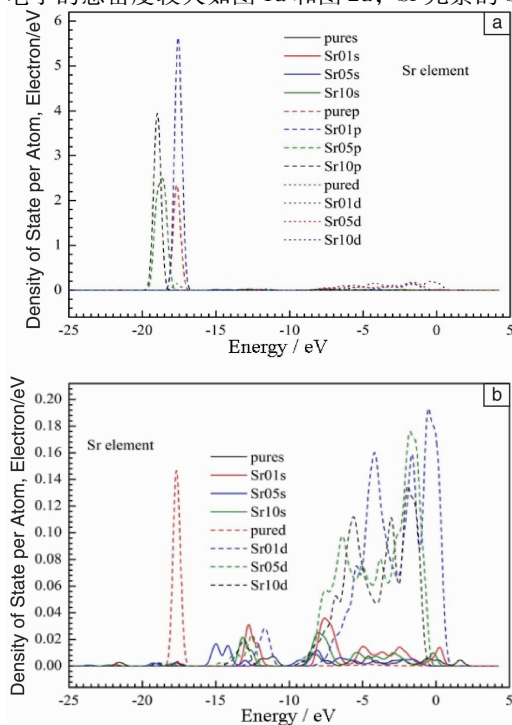


图 1 不同含量 Yb 元素替换 Sr 元素时, Sr 元素 PDOS 谱线的变化过程: (a) Sr 元素 d 电子的 PDOS 谱线, (b) Sr 元素 s、p 电子的 PDOS 谱线

Fig. 1 PDOS changing of Sr after different contents of Yb doping in Sr site: (a) PDOS of d electronic of Sr, and (b) PDOS of s and p electronics of Sr

电子以及 Cu 元素的 s 电子与 p 电子的电子态密度谱图另行给出, 如图 1b 和图 2b。首先, 当 Yb 元素为最佳掺杂含量时, 各元素的电子态密度谱均有所增大, 并且当 Yb 元素掺杂达到最佳含量时, 电子态密度达到最大值。随着 Yb 元素掺杂含量的继续增加, 电子态密度是下降的。

其次, 在费米面附近即 $-8 \sim -1$ eV 附近, 随着 Yb 元素掺杂含量的增加, 电子态密度谱线的能级宽度开始变窄, 这意味着在费米面处的电子由非局域态向局域态转变, 即电子的金属共价特性减弱而离子性增强。对于未掺杂的 Bi-2212, 各金属层中, 元素的连接不仅存在着金属与氧元素的离子键连接, 同时也存在着金属与金属之间的连接。当 Yb 元素掺杂后, 各层之间的间距变窄的同时, 氧含量也有一定的提升。此时, 在费米面处附近, 由于 Bi-2212 晶格层间距的减小, 一方面电子态密度开始急剧升高, 另一方面掺杂的 Yb 元素中的 4f 电子也能够影响原有的费米面处的电子, 从自由态转变为局域态, 因此电子的共价特性减弱。随着 Yb 元素掺杂含量的进一步升高, 引入的 4f 电子的数量也就更多, 影响费米面附近的电子能力也就更大, 因此费米面附近的电子态密度谱线的能级宽度逐渐减小。

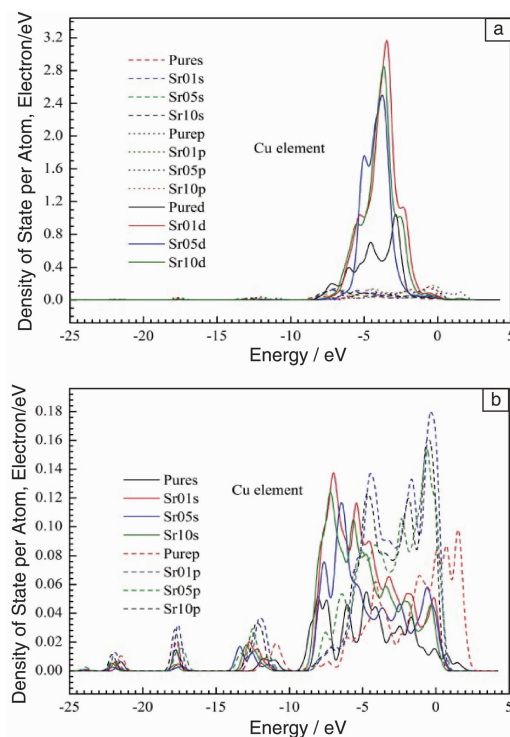


图 2 不同含量 Yb 元素替换 Sr 元素时, Cu 元素 PDOS 谱线的变化过程: (a) Cu 元素 d 电子的 PDOS 谱线, (b) Cu 元素 s、p 电子的 PDOS 谱线

Fig. 2 PDOS changing of Cu after different contents of Yb doping in Sr site: (a) PDOS of d electronic of Cu, and (b) PDOS of s and p electronics of Cu

最后, 作者课题组注意到 Cu 元素的 d 电子能够与 Sr 元素的 s、p 电子在费米面处组成杂化轨道, 当 Yb 元素为最佳掺杂含量时, 在 -3.5 eV 能级处, 这些元素的电子能够组成一个态密度较高的 s-p-d 杂化轨道。当 Yb 元素的含量进一步增加时, 一方面, 在该能级下的杂化轨道态密度是减弱的; 另一方面, 在能级更低处, 约为 -5 eV 处, 形成一条新的杂化轨道。这表明, 随着 Yb 元素掺杂含量的增多, 其电子能级是降低的, 即态密度的谱线远离费米面。

图 3~图 5 分别为 Ca 位掺杂时 Ca, Sr 与 Cu 元素的 PDOS 谱图, 由于 Ca, Sr 元素与 Cu 元素的 p 电子与 d 电子的态密度较大, 如图 3a~图 5a, 图 3b~图 5b 为 Ca, Sr 元素的 s 与 d 电子以及 Cu 元素的 s 电子与 p 电子的电子 PDOS 谱图。同 Sr 位替换类似, 当 Yb 元素的掺杂含量为最佳时, 各元素的电子态密度谱均为最大值, 并且随着 Yb 元素的掺杂含量增加, 电子态密度是下降的。同 Sr 元素进行比较后发现, 尽管 Ca 元素的最佳掺杂含量较低, 但是电子的态密度较高, 这是由于 Ca-O 层的两侧都是 Cu-O 层, 而 Sr-O 层只有一侧临近于 Cu-O 层, 在同等掺杂含量下, Ca 位掺杂更容易使 Cu-O 层中靠近费

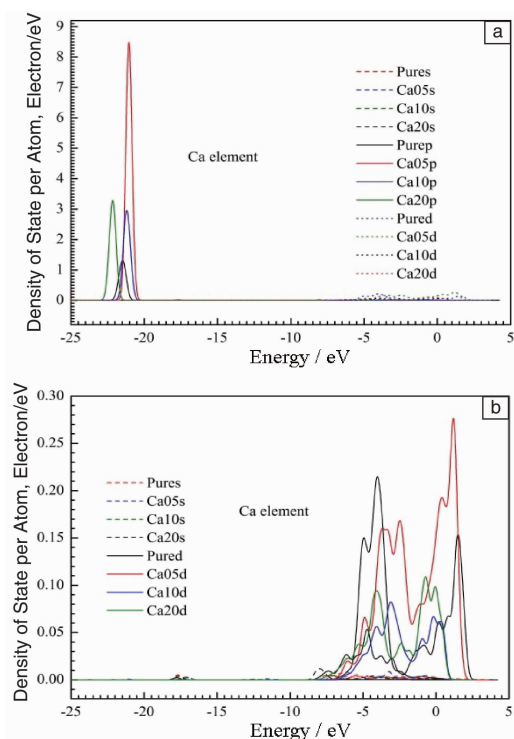


图 3 不同含量 Yb 元素替换 Ca 元素时 Ca 元素 PDOS 谱线的变化过程: (a) Ca 元素 p 电子的 PDOS 谱线, (b) Ca 元素 s 电子的 PDOS 谱线

Fig. 3 PDOS changing of Ca after different contents of Yb doping in Ca site: (a) PDOS of p electronic of Ca, and (b) PDOS of s electronics of Ca

米面处的电子态密度升高, 因此在 Ca 位掺杂 Yb 元素对 Cu-O 层上电子云分布的影响要大于 Sr 位掺杂。

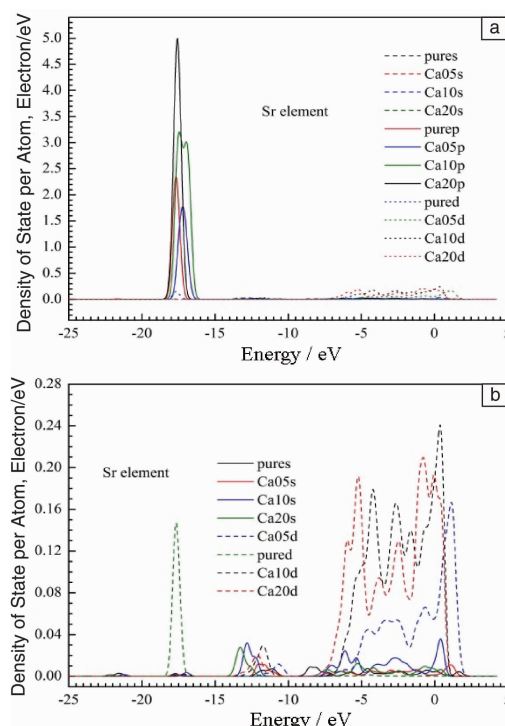


图 4 不同含量 Yb 元素替换 Ca 元素时 Sr 元素的 PDOS 变化过程: (a) Sr 元素 p 电子的 PDOS 谱线, (b) Sr 元素 s、d 电子的 PDOS 谱线

Fig. 4 PDOS changing of Sr after different contents of Yb doping in Ca site: (a) PDOS of p electronic of Sr, and (b) PDOS of s and d electronics of Sr

其次, 在费米面附近(-8 eV ~ 1 eV), 随着元素 Yb 含量的增加, 电子态密度谱线的能级宽度开始变窄, 这意味着在费米面处的电子由非局域态向局域态转变, 即电子的金属共价特性减弱而离子性增强。这一点与 Sr 位的替换也是相似的。与之不同的是, Cu 元素的 d 电子态密度谱线在 Sr 位掺杂时, 态密度峰值位于能级为 -2.5 eV ~ -8 eV, 同时随着 Yb 元素掺杂含量的增加, 这些峰的能级偏移量从 -3.5 eV 至 -4.5 eV; 而对于 Ca 位掺杂时, Cu 元素 d 电子的态密度峰值从能级为 -2.5 eV 偏移至 -4.5 eV。这也意味着在 Ca 位掺杂 Yb 元素比 Sr 位掺杂时更容易影响 Cu 元素中的 d 轨道电子, 使其在掺杂后, 电子的能量下降。

最后, 对于 Ca 元素的 p 电子, Sr 元素的 d 电子以及 Cu 元素的 p 电子而言, 当有 Yb 元素掺杂时, 电子的态密度峰值向远离费米面的方向移动, 在费米能隙(电子在该能量下容易诱导成超导电子对)附近的电子态密度减小。

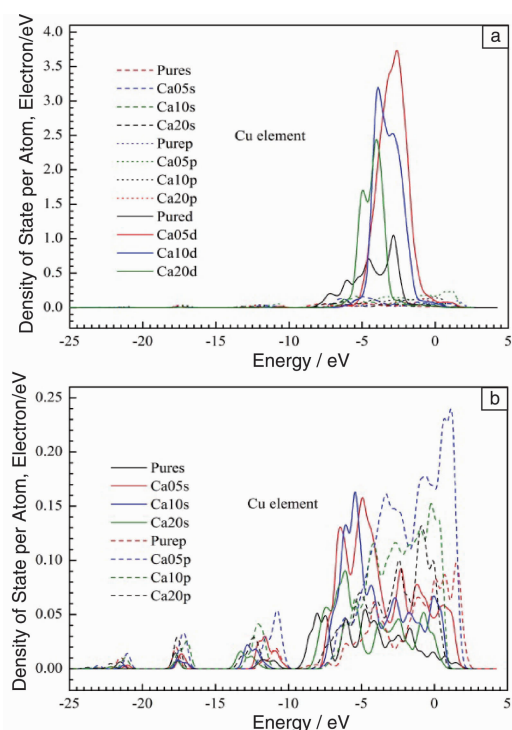


图 5 不同 Yb 元素替换 Ca 元素时 Cu 元素的 PDOS 变化过程: (a) Cu 元素 d 电子的 PDOS 谱线, (b) Cu 元素 s、p 电子的 PDOS 谱线

Fig. 5 PDOS changing of Cu after different contents of Yb doping in Ca site: (a) PDOS of d electronic of Cu, and (b) PDOS of s and p electronics of Cu

通过对上述的实验结果进行分析, 作者团队发现, 在 Sr 位与 Ca 位掺杂 Yb 元素均能改变 Bi-2212 中的 Cu, Sr, Ca 在靠近费米面附近电子的态密度, 并在最佳的掺杂量时电子态密度达到最大值, 由于能够转变为超导电子对的数量增大使得在转变过程中所需的能量下降, 因此在温度较高的情况下 ($T > 85$ K), 材料内部会有更多的电子对发生凝聚, 因此超导转变温度升高。当 Yb 元素的掺杂继续提高时, 即 Bi-2212 处于过掺杂时, 电子态密度随着 Yb 元素含量的升高而下降, 即能够形成超导电子的数量开始下降, 因此电子由正常态转变为超导态的难度增大, 其 T_c 值也随之降低。超导电子成对时所需的能量则与靠近费米面处的能隙有关, 当电子能量处于该能隙处, 则容易凝聚成超导电子对。如图 2 和图 5 中 Cu 元素 d 电子态密度谱线所示, 当 Yb 元素的掺杂含量小于最佳值时, d 电子的态密度峰值随着掺杂含量的升高靠近于费米面, 这就表明, 在最佳掺杂含量时, Cu 元素 d 电子所处的能级刚好在能隙附近, 因此这些电子也更容易发生凝聚从而形成超导电子对。当 Bi-2212 超导材料处于过掺杂时, 电子能量又开始降低远离了费米面附近的能隙, 因此也不容易形成超导电子对。

另外, 计算结果也表明, 当 Yb 元素的掺杂含量超过最佳掺杂含量时, 靠近费米面附近的电子分布的能级宽度开始减小, 这说明电子配位的形式由自由的金属键转变为束缚态的离子键。重掺杂的 Bi-2212 样品能够对外表现出绝缘体的特性, 说明电子均按照离子键的形式进行配位, 阻碍了电子的有序化过程, 从而不易发生凝聚形成超导电子对。

综上所述, 超导材料转变温度的升高是电子凝聚的宏观表现, 若材料内部在某一温度下能够形成的超导电子对, 则该材料能够对外表现出超导性。超导电子对的形成一方面取决于费米面附近的电子态密度, 电子的态密度越高意味着形成超导电子对所需要的能量越低, 在高温超导材料中, 该能量与能隙有关。当电子的能级接近于能隙时, 能够形成超导电子对的数量也就越多。此外, 电子配对形式也能够影响超导电子对的形成, 当电子的配位形式为金属键时, 电子能够形成超导电子对, 从而对外表现出超导性质; 当电子配位方式转变为束缚态离子键时, 材料能够对外表现出绝缘体的特性。

3.2 H₂S 计算结果

2014 年 12 月 *Nature* 上报了 H₂S 在高压时存在着超导电性, 这一消息立即引起了轰动, 使人们看到了室温超导体实现的希望。然而该实验是在 2×10^5 MPa 压强下完成的, 其条件极其苛刻, 并不利于利用实验表征手段对其成因进行分析。作者团队认为在如此高压的条件下, H₂S 的晶格能够被压缩, 而压缩后的晶格对电子能够造成何种影响, 是否使其电阻能够降为零, 课题组利用第一性原理对不同晶格收缩下的电子态密度谱线进行了计算。

图 6a~6h 为 H₂S 在不同体积下 H 元素与 S 元素的 PDOS 计算结果, 不同体积下的电子能级宽度与分波态密度的最大值见表 1。可以看出, 当体积由 100 V 减小至 61 V 时, H 与 S 原子的电子能级宽度明显加宽。该现象可以归结为以下两点, 一方面当原子的间距减小 (如 H 与 H, S 与 S 之间) 时, 由于彼此之间的电负性一致, 电子之间会产生排斥作用, 因此这一部分电子的能级会升高。此外由于 S 原子的外部电子较多, 从图 6f 与 6h 两个图中也可以看到当晶格压缩时 S 原子的电子能级升高较为明显; 另一方面, 当不同原子互相吸引时, 由于 S 原子的正电荷数较大, 能强烈的吸引 H 原子的外部电子使其达到一个新的稳态, 因此 H 原子的外部电子随着距离的减小, 其电子能级越低, 即对应于图 6e 与 6g。值得注意的是当体积在 86 V 时, H 原子的 s 电子轨道与 S 元素的 s 轨道在能量为 -52 eV 时存在明显的态密度 (H 元素的态密度达到了 37), 这表明, 在原子间的距离减小的初期, H 元素能够与 S 元素形成一个新的稳定键 (态密度

较大, 电子数量较多), 同时该键的电子能级又比 H 原子与 S 原子在形成 sp^3 杂化电子的能级低了 26 eV, 使得电子云形成一个比较明显的禁带。随着体积的进一步减小, 能级较低电子由于库仑势的增大, 能量开始升高,

当这些电子的能量达到跃迁至禁带能量时, 电子开始填充禁带。这表明, 此时电子的分布规律已经改变, 电子不再按照泡利不相容原理从能量由低至高的进行填充, 而是在任何能量处都有电子的分布。

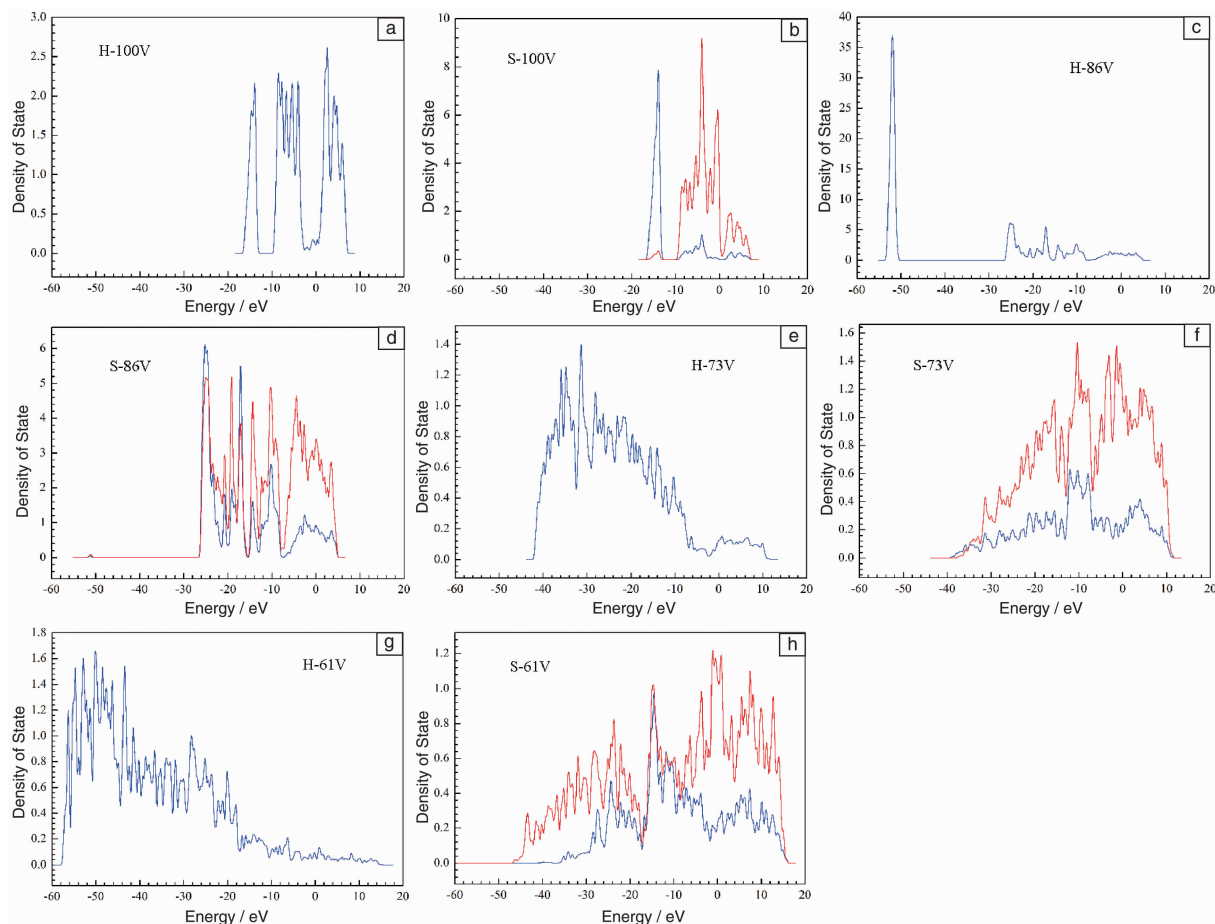


图6 体积分别为 V, 0.86 V, 0.73 V 与 0.61 V 时的 H 原子(a, c, e, g)与 S 原子(b, d, f, h)的电子分波态密度图

Fig.6 PDOS results of H (a, c, e, g) and S (b, d, f, h) atoms with the crystal volume being V, 0.86 V, 0.73 V and 0.61 V, respectively

表1 H₂S 的电子能带宽度与电子态密度最大值之间随晶格体积变化关系

Table 1 Relationships between the crystal volume, the maximum of density of states and the energy band – width of the H₂S electrons

	E _{wide} (eV)	H – PDOS _{max}	S – PDOS _{max}
100 V	-18 ~ 10	2.5	9
86 V	-52, -26 ~ 6	6 bonding/37 nonbonding	6
73 V	-42 ~ 10	1.4	1.6
61 V	-58 ~ 18	1.4	1.4

从表1中各元素在不同体积下的最大 PDOS 值可以得出, H 电子的 PDOS 在 86 V 时具有最大值, 而 S 原子随着体积的减小其 PDOS 值一直减小。H 原子与 S 原子

在体积为 73 V 时其 PDOS 都处于 1.4 ~ 1.6 之间, 即电子处于相对稳定的状态。从计算的结果中可以看出, 当压缩体积达到 73 V 时, 电子的填充方式也发生了改变, 即在每个能量态下都有电子分布, 并且随着压强的增大, 各能量的电子态密度趋于一致, 对于常规的晶体, 这种方式的电子排布很难实现。

作者课题组推断, 当 H₂S 处于某一高压时, 一方面 H 原子与 S 原子之间的离子键受到破坏使得晶格出现了坍塌, 此时 H – S 原子组成了能够束缚电子的笼子, 随着压强的增大, 笼子内部的空间逐渐变小, 电子在库仑力的作用下被“团聚”到一起, 另一方面在每一个笼子当中, 电子的能量可以认为几乎趋近于一致, 因此这两个方面都能有效地减小电子之间发生碰撞的概率。

对于处在超导态时的超导材料, 根据 BCS 理论^[22-24], 其导电的载流子并不是电子而是具有整数自旋的电子对,

这些电子对在进行电流传输的过程中,其动量的改变量始终为零,即电子对之间不会发生非弹性碰撞带来的能量损耗,因此在超导态时,材料的电阻率几乎为零。

根据上述的结论,作者课题组推测当 H_2S 处于高压状态并通有载流时,由于电子被晶格压缩至“团聚”状态,在 H_2S 中能够参与导电的载流子并不是电子,而是这些电子团,这些电子团在导电的过程中,同超导电子对导电机理类似,其动量的改变量也始终为零,因此能够对外表现出零电阻的现象。

对于高压下 H_2S 的零电阻临界值,作者课题组认为与电子的状态无关,而与笼子对电子的束缚能力是有关的。当 H_2S 外部压强增大时, $\text{H}-\text{S}$ 原子形成的笼子会随着压力的增大,使其自身的震动频率在增大的同时仍然能够有效地对电子进行束缚;当外界压力减小时,笼子变得不够结实而放出束缚的电子,从而增大了电子的碰撞频率,使得 H_2S 出现了电阻。因此,当外界的压力越高, H_2S 的“零电阻转变温度”也就越高。

尽管 H_2S 在高压下能够被观察到零电阻现象,然而它与超导材料仍存在着不同,其中最主要的特点是:超导电子对具有量子相干效应,而 H_2S 形成的这些团聚电子是否也能够产生量子相干效应?到目前为止,仍没有对此进行详细的报道,因此对于高压下的 H_2S 是否属于超导材料,还有待进一步的研究。

4 结 语

从第一性原理计算的结果中可以得出,超导材料转变温度的改变与不同温度下形成超导电子对所需的能量有关,而该能量的大小一方面取决于费米面附近的电子态密度,电子的态密度越高,形成超导电子对时所需要的能量越低,该能量与费能隙有关,当电子的能级越接近于费能隙时,这些电子就越容易形成超导电子对,因此其超导材料的转变温度升高。此外,电子配对形式也能够影响超导电子对的形成,当电子的配位形式为金属键时,电子能够形成超导电子对,从而对外表现出超导性质;当电子配位方式转变为束缚态离子键时,材料能够对外表现出绝缘体的特性,很难出现超导态。

H_2S 在高压的条件下晶格体积收缩,从而形成了 $\text{H}-\text{S}$ 构成的电子笼,使电子的分布规律发生改变并出现了“团聚”的现象,这些团聚的电子能够有效地降低电子发生碰撞的概率,并且在作为载流子时,与超导电子对类似,其动量的改变量为零,因此,能够使高压下的 H_2S 表现出电阻为零的现象。电子笼对电子的束缚能力与外界压强有关,当外界压强增大时,电子笼能够克服其自身的震动从而有效地将电子束缚住,即在较高的温度下,这些团聚的电子能够作为载流子传导电流,因此在压强

增大的情况下, H_2S 的“转变温度”也随之增大。但是能否将其归类于超导材料,还需要对其磁学性质做出进一步的研究。

参考文献 References

- [1] Onnes H K. *Communication Physics* [J], 1911, 12: 120.
- [2] Meissner W, Ochsenfeld R. *Kurze Original Mitteilungen* [J], 1933, 21: 787.
- [3] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Physical Review* [J], 1957, 106: 162.
- [4] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Physical Review* [J], 1957, 108: 1175.
- [5] Subramanian M A, Torardi C C, Calabrese J C, et al. *Science* [J], 1988, 239: 1015–1017.
- [6] Maeda A, Hase M, Tsukada L, et al. *Physical Review B* [J], 1990, 41: 6418–6434.
- [7] Carlidge E. *Nature* [J], 2015, 524: 277.
- [8] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, et al. *Nature* [J], 2015, 525: 73–76.
- [9] Patnaik P. *Handbook of Inorganic Chemicals* [M]. McGraw-Hill, 2002.
- [10] Eberhardt M, Dux M, Barbara N. *Nature Communication* [J], 2014, 5: 4381.
- [11] Zavarzki E, Jeney V, Agarwal A, et al. *Kidney International* [J], 2011, 80: 731–739.
- [12] Kleppe A K, Amboage M, Jephcoat A P. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 4989.
- [13] Loubeyre P, Letoullec R, Pinceaux J P. *Physical Review Letter* [J], 1994, 72: 1360.
- [14] Somayazulu M S, Finger L W, Hemley R J, et al. *Science* [J], 1996, 271: 8.
- [15] Somayazulu M, Dera P, Goncharov A F, et al. *Nature Chemistry* [J], 2010, 2: 50–53.
- [16] Strobel T A, Somayazulu M, Hemley R J. *Physical Review Letter* [J], 2009, 103: 065701.
- [17] TA S, XJ C, M S, et al. *Journal of Chemical Physics* [J], 2010, 133: 164512.
- [18] Eremets M I, Trojan I A, Medvedev S A, et al. *Science* [J], 2008, 319: 1506–1509.
- [19] Cao L L, Stoltz G, Tony L, et al. *Journal of Chemical Physics* [J], 2014, 140: 129903.
- [20] Li Y, Hao J, Liu H, et al. *Journal of Chemical Physics* [J], 2014, 140: 174712.
- [21] Duan D, Liu Y, Tian F, et al. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 6968.
- [22] Fujihisa H, Yamawaki H, Sakashita M, et al. *Physical Review* [J], Serie 3, 1998, 57: 2651–2654.
- [23] Andersen O K. *Physical Review B* [J], 1975, 12: 3060.

(编辑 盖少飞)