

高压下锗化镁的金属化相变研究

王君龙 张林基 刘其军 陈元正 沈如 何竹 唐斌 刘秀茹

Pressure-induced metallization transition in  $Mg_2Ge$

Wang Jun-Long Zhang Lin-Ji Liu Qi-Jun Chen Yuan-Zheng Shen Ru He Zhu Tang Bin Liu Xiu-Ru

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 166201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.166201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

同步辐射高压单晶衍射实验技术

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

物理学报.2017, 66(3): 036203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036203>

基于二水草酸镁 ( $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) 的无水碳酸镁 ( $MgCO_3$ ) 的高压制备和表征

High pressure synthesis of anhydrous magnesium carbonate ( $MgCO_3$ ) from magnesium oxalate dihydrate ( $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) and its characterization

物理学报.2017, 66(3): 036202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036202>

平板冲击下氧化铝陶瓷弹性前驱波衰减的细观机理

Mesomechanism of elastic precursor decay in alumina under plate impact loading

物理学报.2016, 65(16): 166201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.166201>

磁驱动准等熵加载下 Z 切石英晶体的折射率

Refractive index of Z-cut quartz under magnetically driven quasi-isentropic compression

物理学报.2016, 65(4): 046201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046201>

高密度氦相变的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the phase transition of high density helium

物理学报.2015, 64(1): 016202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016202>

# 高压下锗化镁的金属化相变研究\*

王君龙<sup>1)</sup> 张林基<sup>1)</sup> 刘其军<sup>1)</sup> 陈元正<sup>1)</sup> 沈如<sup>1)</sup> 何竹<sup>1)</sup>  
唐斌<sup>2)</sup> 刘秀茹<sup>1)†</sup>

1)(西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

2)(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

(2017年3月10日收到; 2017年6月7日收到修改稿)

锗化镁是一种窄带半导体, 压力作用可以使锗化镁导带底与价带顶的能隙变小. 本文基于第一性原理计算了锗化镁在高压下的能带结构以及反萤石相(常压稳定相)和反氯铅矿相(高压相)的焓值, 发现在7.5 GPa时反萤石结构锗化镁导带底与价带顶的能隙闭合, 预示着半导体相转变为金属相, 计算结果还预测在11.0 GPa时锗化镁发生从反萤石结构到反氯铅矿结构的相变. 实验研究方面, 本文采用长条形压砧在连续加压条件下测量了锗化镁高压下的电阻变化, 采用金刚石对顶压砧测量了锗化镁的高压原位拉曼光谱, 发现在8.7 GPa锗化镁的电阻出现不连续变化, 9.8 GPa以上锗化镁的拉曼振动峰消失. 由于金属相的自由电子浓度高会阻碍激发光进入样品, 进而引起拉曼振动峰消失, 因此我们推测锗化镁在9.8 GPa转变为金属相.

**关键词:** 锗化镁, 金属化相变, 高压拉曼, 第一性原理计算

**PACS:** 62.50.-p, 64.70.Kg, 85.40.Ls

**DOI:** 10.7498/aps.66.166201

## 1 引言

金属间化合物锗化镁是一种具有良好热电性能、强抗腐蚀能力的窄带半导体<sup>[1]</sup>. 元素锗和镁的原料丰富、价格较低廉、无毒, 锗化镁作为一种环保型功能材料引起越来越多的关注和研究<sup>[2-5]</sup>. 锗化镁具有高的塞贝克系数、低的电阻率, 被认为是新一代热电材料之一<sup>[1,6]</sup>. 锗化镁的带隙宽度约为0.67 eV, 在红外探测器方面具有潜在应用<sup>[7,8]</sup>. 压力可以调控物质的结构、改变物质的性质, 在高压条件下物质内部分子之间、原子之间的距离被压缩, 化学键、能级也会发生变化. 当原子发生重新排列, 物质将以新的高压相存在<sup>[9-13]</sup>. 理论研究表明锗化镁的能隙在高压下变小, 当能隙减小为零、价带和导带重合时, 锗化镁将由半导体相转变为金属相, 即在高压下会发生金属化相变<sup>[14,15]</sup>.

Kalarasse和Bennecer<sup>[14]</sup>用第一性原理全势线性缀加平面波法预测反萤石结构(anti-fluorite)的锗化镁在6.7 GPa时发生金属化相变. Yu等<sup>[15]</sup>利用第一性原理计算了锗化镁在高压下的结构, 预测锗化镁在8.71 GPa和33.28 GPa将发生两个结构相变, 分别是反萤石结构到反氯铅矿结构(anticotunnite)、反氯铅矿结构到Ni<sub>2</sub>In结构的转变, 并且预测两个高压相均是金属相. 为了验证理论预言, Li等<sup>[16]</sup>使用金刚石压砧(DAC)研究了高压下锗化镁的电阻率和霍尔系数随压力的变化关系, 结合不同压力下锗化镁的电阻率随温度的变化关系, 认为在7.4 GPa反萤石结构的锗化镁发生了金属化相变, 在9.5 GPa和35.8 GPa电阻率的不连续变化对应于理论预言的两个结构相变, 即从反萤石结构到反氯铅矿结构、再到Ni<sub>2</sub>In结构的转变. 为了研究高压下锗化镁的金属化相变和结构相变, 本文采用新型长条形压砧测量连续加压条件下锗化镁的

\* 国家自然科学基金(批准号: 11004163)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2682014ZT31, 2682016CX065)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

电阻随压力的变化曲线, 利用原位高压拉曼光谱技术测量高压下锗化镁的拉曼光谱图, 基于第一性原理计算锗化镁高压下的能带结构以及反萤石结构和反氯铅矿结构的焓值, 分析金属化相变的机理.

## 2 实验方法

纯度为99.99%的锗化镁购于阿法埃莎公司(Alfa Aesar Corporation), 我们对原始样品进行了X射线衍射分析(XRD, 型号: Panalytical X'pert, Cu  $K_{\alpha}$  radiation). 高压下的电阻测量在两面顶液压机上进行, 使用的高压模具是自行设计的长条形平面对顶压砧, 压砧实物图如图1(a)的内插图所示<sup>[17]</sup>. 相比于传统的圆形砧面对顶压砧(即Bridgman压砧), 长条形压砧可在沿中心线的狭长区域内产生较均匀分布的高压力, 有利于进行高压下样品的电阻测量<sup>[17]</sup>. 长条形硬质合金压砧的砧面长20 mm、宽5 mm, 封垫材料为叶腊石(长23 mm、宽

5.4 mm、厚度0.55 mm). 锗化镁样品填充在叶腊石封垫的凹槽内(长8 mm、宽1 mm、深0.2 mm). 本文采用四探针方法测量锗化镁样品的电阻, 样品组装示意图如图1(b)所示. 四个探针为厚度为0.2 mm、宽1 mm的铜箔. 采用恒流电源为测量电路提供恒定的电流100  $\mu$ A, 使用记录仪(型号: GRAPHTEC GL900)记录连续加压过程中样品的电压及压机油压,  $I^+$ 和 $I^-$ 表示测量电路中电流的方向,  $U^+$ 和 $U^-$ 表示被测试样电压的正负极. 利用铋和碲化铋的相变对压机油压和样品腔实际压力进行了标定<sup>[18-20]</sup>, 结果如图1和(1)式所示. 根据(1)式将实验过程中记录的压机油压 $P_{oil}$ (单位为MPa)换算成样品腔实际压力 $P$ (单位为GPa), 根据欧姆定律将样品的电压换算成电阻, 进而获得样品的电阻随压力的变化曲线.

$$P(\text{GPa}) = -1.84714 + 2.00637 \times P_{oil}(\text{MPa}) - 0.09028 \times P_{oil}(\text{MPa})^2. \quad (1)$$

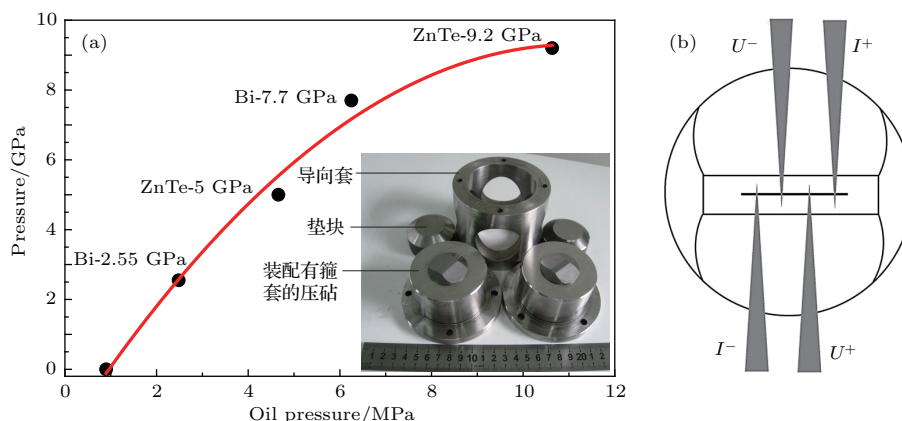


图1 (网刊彩色) (a) 长条形对顶压砧的实物图及压力标定曲线; (b) 长条形压砧上四探针法测电阻示意图

Fig. 1. (color online) (a) The pictures of strip opposite anvils and the pressure calibration curve; (b) schematic diagram of sample assembly in a strip opposite anvil.

高压下锗化镁的原位拉曼光谱测量使用的是DAC和具有长焦距物镜的拉曼光谱仪(型号: Renishaw, in-Via), 激发光波长为532 nm. DAC砧面直径为300  $\mu$ m, 封垫材料为T301不锈钢片, 预压后在封垫中心打孔(直径约为110  $\mu$ m), 未使用传压介质, 样品腔的压力由红宝石荧光法测定<sup>[21]</sup>.

本文的第一性原理计算软件采用Materials studio中的CASTEP模块<sup>[22,23]</sup>. 计算过程采用周期性边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 采用超软赝势(ultrasoft)作为平面波基组<sup>[24]</sup>. 电子间相互作用采用广义梯度近似(GGA)中

Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联能函数<sup>[25]</sup>. 本文中利用Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno优化方法来找到每个压力下物质的局域最稳定结构<sup>[26]</sup>, 平面截断能取为500 eV.

## 3 实验结果与讨论

图2(a)给出了锗化镁的X射线衍射谱. 图中衍射峰尖锐、强度高, 并且没有明显的杂质峰, 说明原始样品结晶良好、纯度高. 原始样品为反萤石结构, 空间群 $Fm-3m$ , 晶格常数为 $a = 6.377 \text{ \AA}$ ,

与文献报道的锗化镁晶格常数实验值及理论值一致<sup>[27-29]</sup>. 图2(b)是锗化镁反萤石结构的晶胞模型.

锗化镁的体积弹性模量为57.6 GPa<sup>[8]</sup>, 在高压下锗化镁体积会发生较大塌缩, 因此压力可能会对它的电子态密度产生明显的影响. 图3(a)是锗化镁的电阻随着压力的变化曲线. 加载压力后, 锗化镁的电阻开始急剧减小. 我们认为初始加压阶段电阻的急剧下降主要是疏松样品的压紧过程引起的, 因为高电阻率的空气在样品压紧过程中会被挤出. 在2.0 GPa以上, 锗化镁的电阻随着压力的升高而缓慢减小, 这归因于锗化镁导带底与价带顶的能隙随着压力的升高而变小. 对于本征半导体, 电阻率 $\rho$ 与能隙 $E_g$ 的关系式为 $\rho \sim \exp[E_g/(2k_B T)]$ , 其中 $k_B$ 和 $T$ 分别为玻尔兹曼常数和温度<sup>[20]</sup>. 室温下, 随着压力的增加能隙减小, 更多的载流子被激发到导带, 相应地锗化镁的电阻率变小. 为了更清楚地显示高压下低阻值范围内的电阻变化情况, 将图3(a)中5 GPa以上的电阻-压力曲线用对数坐

标表示, 如图3(b)所示. 图3(b)中, 在8.7 GPa左右锗化镁的电阻出现了不连续变化, 电阻值迅速减小. 如引言所述, Kalarasse和Bennecer<sup>[14]</sup>通过理论计算预测反萤石结构的锗化镁在6.7 GPa能隙闭合, 发生金属化相变. Yu等<sup>[15]</sup>利用第一性原理计算了锗化镁在高压下的结构, 预测锗化镁在8.71 GPa时发生反萤石结构到反氯铅矿结构的相变, 而反氯铅矿结构的锗化镁为金属相. 因此, 无论是反萤石结构的锗化镁在高压下发生能隙闭合, 还是转变为金属相的反氯铅矿结构, 理论计算的结果都预言锗化镁将在6.7—8.7 GPa转变为金属相. 参照理论预言, 我们推测锗化镁的电阻在8.7 GPa急剧下降对应于金属化转变, 该实验结果比Li等<sup>[16]</sup>通过金刚石压砧测量的锗化镁电阻不连续变化压力值7.8 GPa略高, 不同的压力测量方法可能是造成相变压力结果不同的因素之一. 卸压时, 锗化镁的电阻随着压力的下降而升高, 说明压力引起的能隙减小是可逆的, 与Li等的实验结论一致.

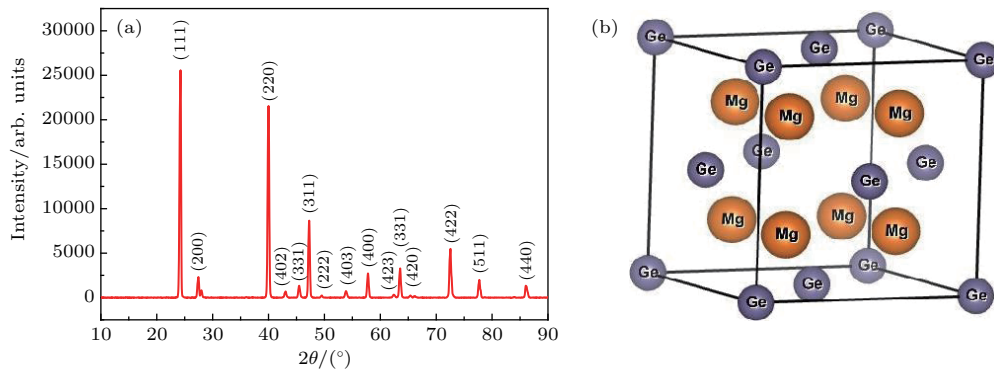


图2 (网刊彩色) (a) 锗化镁原始样品的X射线衍射图谱; (b) 反萤石结构锗化镁的晶胞模型

Fig. 2. (color online) (a) XRD pattern of  $Mg_2Ge$  powder; (b) crystal structure of anti-fluorite type  $Mg_2Ge$ .

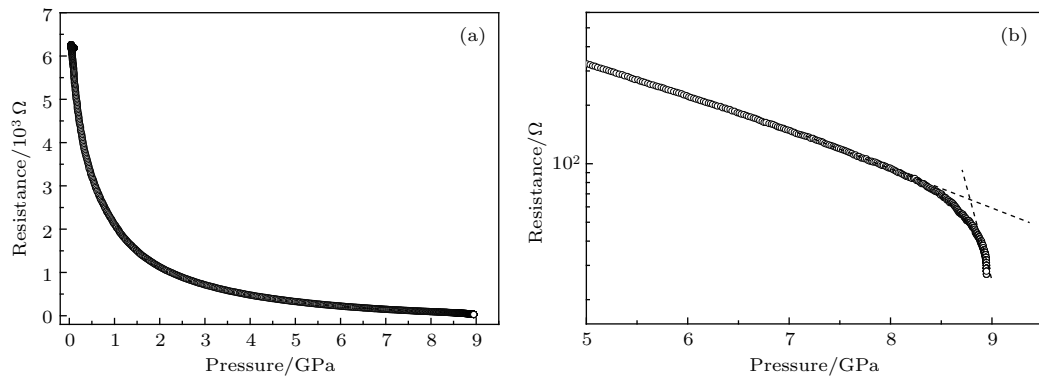


图3 锗化镁的电阻随压力的变化曲线 (a) 采用线性坐标; (b) 采用对数坐标

Fig. 3. Pressure-dependent curves of electric resistance of  $Mg_2Ge$  under (a) linear coordinate and (b) logarithmic coordinate.

高压原位拉曼光谱法是研究高压下物质分子结构变化的有效手段,也可以用来判断物质的金属化相变.通常,金属相物质具有大量的自由载流子,会阻碍激发光进入试样,因此不能观察到与试样分子发生非弹性碰撞的拉曼散射光.为了进一步研究锗化镁的压致金属化相变,我们测量了锗化镁在高压下的拉曼光谱.常压下反萤石结构锗化镁的拉曼光谱主要有  $F_{2g}$  和  $F_{1u}$  两个振动模式 [1,30,31]. 其中,  $F_{2g}$  振动模式的特征峰波数为  $255\text{ cm}^{-1}$ ,  $F_{1u}$  振动模式的特征峰波数在  $545\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  范围内 [1,25,26]. 图 4(a) 给出了不同压力下锗化镁的拉曼光谱图,高压原位拉曼光谱测量的最高压力为 21.1 GPa. 图 4(b) 是拉曼主峰即  $F_{2g}$  振动模的强度随压力的变化趋势. 随着压力的升高,锗化镁拉曼光谱的强度减弱,这是由于随着压力的增加锗化镁导带底和价带顶的能隙减小,更多的电子被激发到导带. 自由电子的增多增加了对激发光的散射,减小了激发光与分子发生非弹性碰撞的概率. 在 9.8 GPa 以上,拉曼主峰及拉曼光谱中的其他峰消失,这表明锗化镁发生了金属化相变,因为金属化以后大量的自由电子阻碍了激发光进入试样 [32]. Morozova 等 [32] 用相同的方法判断掺铝的硅化镁金属化相变. 图 4(c) 给出了拉曼主峰的峰位随压力的变化趋势. 图 4(c) 中,随着压力的增加,主峰的位置向高波数方向移动,在 2.6 GPa 有一个不连续变化. 由于高压拉曼光谱实验时未使用任何传压介质,因此主峰峰位在 2.6 GPa 左右的不连续变化可能是轴向应力引起的 [33]. 综上,在 9.8 GPa 以上锗化镁拉曼振动峰的消失,我们推测是金属化相变引起的.

为了研究金属化相变的机理,本文采用第一性原理计算了反萤石结构锗化镁的能隙随压力的变化. 首先,通过结构优化得到了零压下锗化镁的晶格常数  $a = 6.439\text{ \AA}$ ,与实验值  $6.377\text{ \AA}$  接近,表明计算结果是合理的. 锗化镁能带图谱如图 5(a) 所示,锗化镁导带的最小值位于  $X$  点,价带最大值位于  $G$  点. 零压时的间接能隙为  $0.128\text{ eV}$ ,文献报道的能隙宽度实验值为  $0.6\text{--}0.67\text{ eV}$  [7,34],计算值为  $0.101\text{--}0.166\text{ eV}$  [8,35],说明本文中的计算值与文献比较接近. 图 5(b) 和图 5(c) 分别为锗化镁的总态密度图和分波态密度图,图中实线表示  $0\text{ GPa}$ ,虚线表示  $7.0\text{ GPa}$ . 从总的态密度图可以看出,在零压下锗化镁的价带宽度是  $10.15\text{ eV}$ ,比文献报道

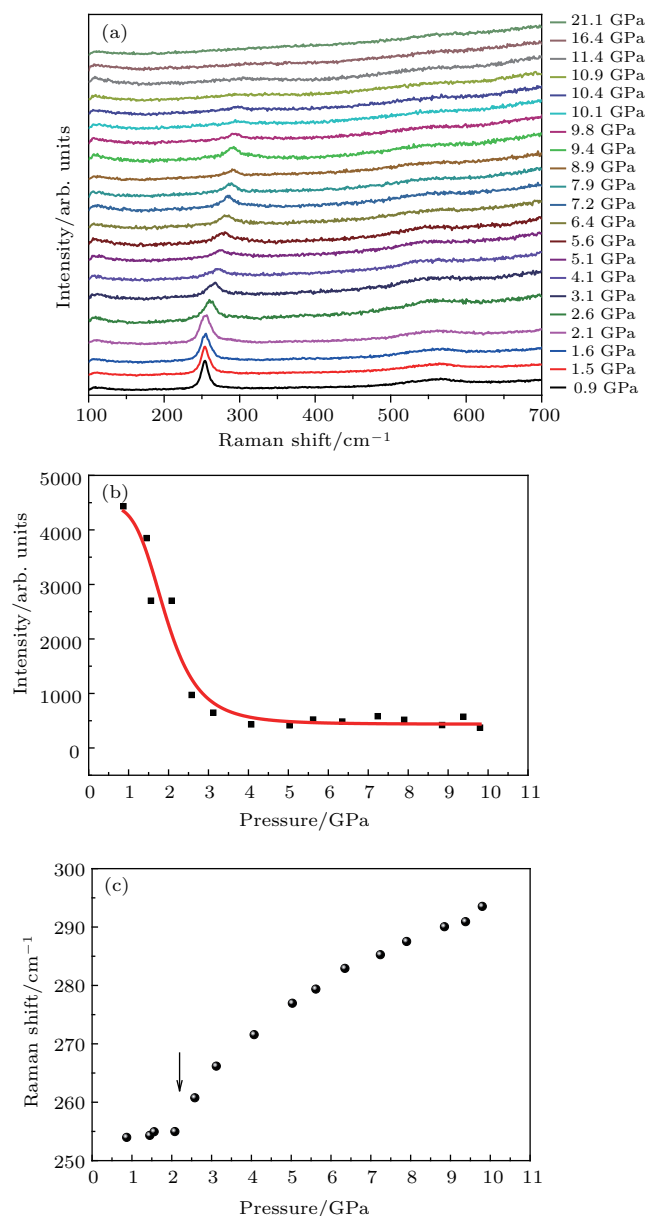


图 4 (网刊彩色) (a) 高压下锗化镁的拉曼光谱; (b)  $F_{2g}$  振动模拉曼峰强度随压力的变化曲线; (c)  $F_{2g}$  振动模拉曼峰的峰位随压力的变化曲线  
Fig. 4. (color online) (a) Raman spectra of  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  under high pressures; (b) pressure dependence of peak intensity of  $F_{2g}$  phonon mode; (c) pressure dependence of peak position of  $F_{2g}$  phonon mode.

的计算值  $9.98\text{ eV}$  略高 [35]. 低价带的能量区间为  $-10.15\text{--}-7.04\text{ eV}$ ,高价带的能量区间为  $-5.32\text{ eV}$  到价带最大值. 从分波态密度图可以看出,在低价带区间主要是 Ge-s 的贡献,其次是 Mg-s 和 Mg-p 的贡献;高价带区间主要是 Ge-p 的贡献. 为了研究高压下锗化镁电子运动状态,本文计算了高压下锗化镁的能带图谱. 随着压力的增加,价带宽度发生了展宽. 图 5(d) 给出了导带底与价带顶的能量差值随压力的变化曲线. 图 5(d) 中,压力约  $7.5\text{ GPa}$

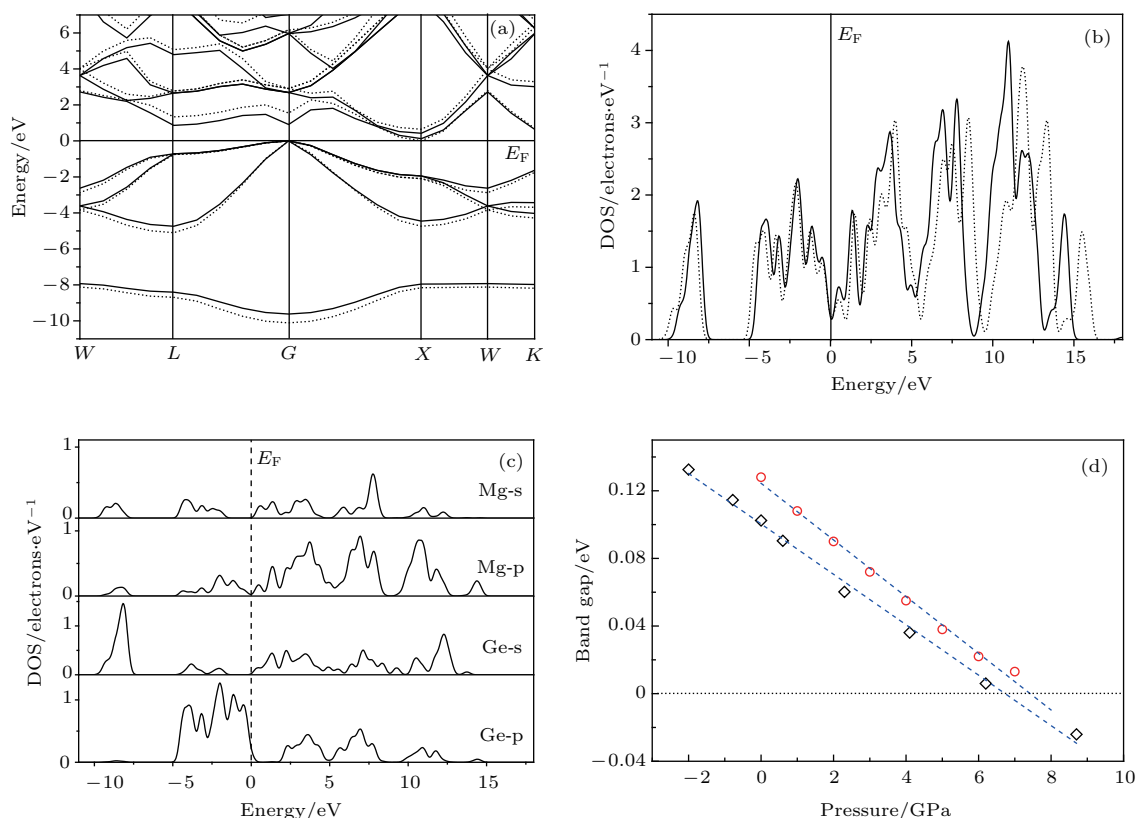


图5 (网刊彩色) (a) 锗化镁的能带结构; (b) 锗化镁的总态密度图; (c) 锗化镁的分波态密度图; (d) 锗化镁能隙随压力的变化曲线: 圆形为本文数据, 方形为 Kalarasse 等 [14] 的数据

Fig. 5. (color online) (a) Band structure of  $Mg_2Ge$ ; the density of states of  $Mg_2Ge$ : (b) total, (c) partial; (d) the variation of band gap with pressure of  $Mg_2Ge$ : the circle shows the results of this work, the square represents the results of Kalarasse et al. [14].

时能隙宽度变为零, 预示着在该压力以上电子可以填充到彼此重叠的能带中去, 锗化镁转变为金属相. 该相变压力比 Kalarasse 和 Bennecer [14] 报道的能隙闭合时的压力值 6.7 GPa 略高, 更接近 Li 等 [16] 报道的金属化相变的实验结果.

通过第一性原理计算方法研究了锗化镁反萤石相和反氯铅矿相的焓差随压力的变化, 计算结果如图 6 所示. 从图中可以看出, 常压下锗化镁最稳定的结构是反萤石结构, 这与实验结果相符. 当压力达到 11.0 GPa 时, 反萤石结构将相变到反氯铅矿结构. 因此, 理论计算结果表明, 随着压力的增加, 反萤石结构先发生金属化, 进而结构相变为反氯铅矿结构, 这与 Li 等 [16] 报道的金属化相变的实验结果基本一致. Li 等使用金刚石压砧研究了高压下锗化镁的电阻率和霍尔系数随压力的变化关系, 结合不同压力下锗化镁的电阻率随温度的变化关系, 认为在 7.4 GPa 反萤石结构的锗化镁发生了金属化相变, 在 9.5 GPa 发生了反萤石结构到反氯

铅矿结构的转变 [16]. 本文采用长条形压砧和金刚石对顶压砧分别测量了锗化镁高压下的电阻变化以及原位高压拉曼光谱, 发现在 8.7 GPa 锗化镁的电阻出现不连续变化, 9.8 GPa 以上锗化镁的拉曼振动峰消失. 结合理论计算与 Li 等 [16] 的实验报道,

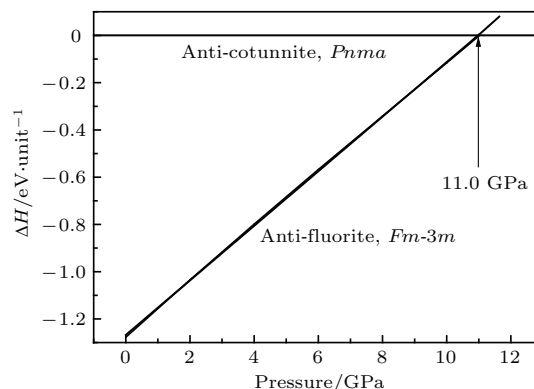


图6 锗化镁的反萤石结构和反氯铅矿结构的焓差随压力的变化

Fig. 6. Pressure-dependent curve of enthalpy difference between the anti-fluorite and the anti-cotunnite structure of  $Mg_2Ge$ .

我们推测高压下导带低和价带顶的能隙闭合是锗化镁电阻在 8.7 GPa 突然下降的原因, 9.8 GPa 以上锗化镁有可能转变为反氯铅矿结构, 反氯铅矿结构也是金属相。

## 4 结 论

本文研究了锗化镁在高压下的金属化相变, 基于第一性原理的理论计算表明, 随着压力的增加, 反萤石结构锗化镁的导带底与价带顶的能隙逐渐减小, 在 7.5 GPa 时能隙闭合, 预示着半导体转变为金属相。通过比较反萤石相和反氯铅矿相的焓值, 预测在 11.0 GPa 锗化镁将由反萤石结构转变为反氯铅矿结构。实验研究发现锗化镁的电阻在 8.7 GPa 时发生了不连续变化, 在 9.8 GPa 以上锗化镁的拉曼振动峰消失, 以此推测锗化镁发生了金属化, 因为金属化以后大量的自由电子阻碍了激发光进入样品。结合文献报道的金刚石压砧上锗化镁的电阻率、霍尔系数和电阻率随温度变化的实验结果, 即在 7.4 GPa 反萤石结构锗化镁发生金属化相变, 在 9.5 GPa 发生反萤石结构到金属相的反氯铅矿结构转变<sup>[16]</sup>, 我们推测高压下能隙闭合是锗化镁在 8.7 GPa 电阻突然下降的原因, 9.8 GPa 以上锗化镁有可能转变为金属相的反氯铅矿结构。

感谢杨文革研究员在高压原位拉曼光谱测量方面给予的支持, 感谢郭春生教授在理论计算方面的建议。

## 参考文献

- [1] Tani J, Kido H 2008 *Comp. Mater. Sci.* **42** 531
- [2] Chung P L, Whitten W B, Danielson G C 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1753
- [3] Guo S D 2016 *Eur. Phys. J. B* **89** 1
- [4] Liu H Y, Zhu Z Z, Yang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5182 (in Chinese) [刘慧英, 朱梓忠, 杨勇 2008 物理学报 **57** 5182]
- [5] Mao J, Kim H S, Shuai J, Liu Z, He R, Saparamadu U, Tian F, Liu W, Ren Z 2016 *Acta Mater.* **103** 633
- [6] Martin J J 1972 *J. Phys. Chem. Solids* **33** 1139
- [7] Stella A, Lynch D W 1964 *J. Phys. Chem. Solids* **25** 1253
- [8] Corkill J L, Cohen M L 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17138
- [9] Xu J A, Wang Y Y, Xu M H 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 1063 (in Chinese) [徐济安, 王彦云, 徐敏华 1980 物理学报 **29** 1063]
- [10] Wang J R, Zhu J, Hao Y J, Ji G F, Xiang G, Zou Y C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 186401 (in Chinese) [王金荣, 朱俊, 郝彦军, 姬广富, 向钢, 邹洋春 2014 物理学报 **63** 186401]
- [11] Jin C Q, Liu Q Q, Deng Z, Zhang S J, Xing L Y, Zhu J L, Kong P P, Wang X C 2013 *Chin. J. High Press. Phys.* **27** 473 (in Chinese) [靳常青, 刘青青, 邓正, 张思佳, 邢令义, 朱金龙, 孔盼盼, 望贤成 2013 高压物理学报 **27** 473]
- [12] Zhang S J, Wang X C, Sammynaiken R, Tse J S, Yang L X, Liu Q Q, Desgreniers S, Yao Y, Liu H Z, Jin C Q 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014506
- [13] Zhang J L, Zhang S J, Weng H M, Zhang W, Yang L X, Liu Q Q, Feng S M, Wang X C, Yu R C, Cao L Z, Wang L, Yang W G, Liu H Z, Zhao W Y, Zhang S C, Dai X, Fang Z, Jin C Q 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 24
- [14] Kalarasse F, Bennecer B 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 1775
- [15] Yu F, Sun J X, Chen T H 2011 *Phys. B: Condens. Matter* **406** 1789
- [16] Li Y, Gao Y, Han Y, Liu C, Peng G, Wang Q, Ke F, Ma Y, Gao C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 142103
- [17] Tang F, Chen L Y, Liu X R, Wang J L, Zhang L J, Hong S M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 100701 (in Chinese) [唐菲, 陈丽英, 刘秀茹, 王君龙, 张林基, 洪时明 2016 物理学报 **65** 100701]
- [18] Getting I C 1998 *Metrologia* **35** 119
- [19] Ohtani A, Motobayashi M, Onodera A 1980 *Phys. Lett. A* **75** 435
- [20] Morozova N V, Ovsyannikov S V, Korobeinikov I V 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 213705
- [21] Mao H K, Xu J A, Bell P M 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4673
- [22] Payne M C, Teter M P, Allan D C 1992 *Rev. Modern Phys.* **64** 1045
- [23] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [24] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [27] Grosch G H, Range K J 1996 *J. Alloy. Compd.* **235** 250
- [28] Zhou D, Liu J, Xu S, Peng P 2012 *Comp. Mater. Sci.* **51** 409
- [29] Janot R, Cuevas F, Latroche M, Percheron-Guégan A 2006 *Intermetallics* **14** 163
- [30] Buchenauer C J, Cardona M 1971 *Phys. Rev. B* **3** 2504
- [31] Anastassakis E, Perry C H 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1251
- [32] Morozova N V, Ovsyannikov S V, Korobeinikov I V 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 213705
- [33] Mohiuddin T M G, Lombardo A, Nair R R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205433
- [34] Stella A, Brothers A D, Hopkins R H 1967 *Phys. Status Solidi* **23** 697
- [35] Benhelal O, Chahed A, Laksari S 2005 *Phys. Status Solidi* **242** 2022

# Pressure-induced metallization transition in Mg<sub>2</sub>Ge\*

Wang Jun-Long<sup>1)</sup> Zhang Lin-Ji<sup>1)</sup> Liu Qi-Jun<sup>1)</sup> Chen Yuan-Zheng<sup>1)</sup> Shen Ru<sup>1)</sup>  
He Zhu<sup>1)</sup> Tang Bin<sup>2)</sup> Liu Xiu-Ru<sup>1)†</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; )

2) (School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China )

( Received 10 March 2017; revised manuscript received 7 June 2017 )

## Abstract

Mg<sub>2</sub>Ge with anti-fluorite structure at ambient pressure is characterized as a narrow band semiconductor and increasing pressure results in a decrease of the gap. In this work, the band structure of anti-fluorite Mg<sub>2</sub>Ge under high pressure is studied by first principles calculations, which suggests that Mg<sub>2</sub>Ge becomes metallic at 7.5 GPa as a result of band gap closure. The enthalpy difference between anti-fluorite phase and anti-cotunnite phase under high pressure is calculated by the first-principles plane-wave method within the pseudopotential and generalized gradient approximation. The results show that Mg<sub>2</sub>Ge undergoes a phase transition from the anti-fluorite structure to anti-cotunnite structure at 11.0 GPa. Then we investigate experimentally the pressure-induced metallization of Mg<sub>2</sub>Ge by electric resistance measurement in strip anvil cell and Raman spectroscopy by diamond anvil cell. The pressure distribution is homogeneous along the central line of the strip anvil and the pressure is changed continuously by using a hydraulically driven two-anvil press. Raman scattering experiment is performed at pressure up to 21.1 GPa on a back scattered Raman spectrometer. The wavelength of excitation laser is 532 nm. No pressure-transmitting is used and pressure is determined by the shift of the ruby luminescence line. It is found that neither a discontinuous change of electrical resistance at 8.7 GPa nor Raman vibration modes of Mg<sub>2</sub>Ge appear above 9.8 GPa. The disappearance of the Raman vibration mode is ascribed to the metallization since the free carrier concentration rises after metallization has prevented the laser light from penetrating into the sample. We compare these results with those of resistivity measurements in diamond anvil cell. Li *et al.* [2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 142103] reported that Mg<sub>2</sub>Ge becomes metallic phase at 7.4 GPa and is transformed into metallic anti-cotunnite phase at around 9.5 GPa. We speculate that the discontinuous change in electric resistance at 8.7 GPa is ascribed to the gap closure of anti-fluorite phase and Mg<sub>2</sub>Ge may transform into the anti-cotunnite phase above 9.8 GPa.

**Keywords:** Mg<sub>2</sub>Ge, metallization, Raman scattering under high pressure, first principles calculation

**PACS:** 62.50.-p, 64.70.Kg, 85.40.Ls

**DOI:** 10.7498/aps.66.166201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004163) and the Fundamental Research Funds for Central Universities (Grant Nos. 2682014ZT31, 2682016CX065).

† Corresponding author. E-mail: [xrliu@swjtu.edu.cn](mailto:xrliu@swjtu.edu.cn)