

Li_2C_2 中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

高淼 孔鑫 卢仲毅 向涛

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li_2C_2

Gao Miao Kong Xin Lu Zhong-Yi Xiang Tao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 64, 214701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.214701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有限深抛物势量子盘中极化子的激发态性质

Properties of excited state of polaron in quantum disk in finite depth parabolic potential well

物理学报.2015, 64(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186301>

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ 量子阱中电子-LO 声子的散射率

Electron-LO phonon scattering in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum well

物理学报.2013, 62(22): 226301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226301>

球壳量子点中极化子和量子比特的声子效应

The phonon effect of polaron and qubit in spherical shell quantum dot

物理学报.2012, 61(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186301>

Fe/Si 薄膜中相干声学声子的光激发研究

Photoinduced coherent acoustic-phonons in Fe/Si film

物理学报.2012, 61(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097401>

专题: 超导和关联体系研究进展

编者按 超导电性作为一种宏观量子现象,自1911年被发现以来,一直是凝聚态物理研究的前沿课题.与超导相关的研究已产生5次诺贝尔物理学奖.超导相关的基础研究主要沿着两个方向发展:一方面是不断探索具有更高超导温度或奇异特性的新的超导体,另一方面是理解超导电性相关的物理和机理.1986年铜氧化物高温超导体的发现,对凝聚态物理中两个成功的经典理论——描述金属行为的朗道费米液体理论和描述传统超导电性的BCS理论提出了挑战,揭开了对关联电子体系研究的全新篇章.关联电子体系的研究,是要探测材料中的电荷、自旋、轨道及晶格振动及其相互作用,进而理解电荷密度波、自旋密度波、轨道序、超导序及磁有序等多种量子相的共存与竞争如何导致极端和奇异的宏观物理性质,如高温超导电性和庞磁电阻特性等.对超导和关联体系的研究,为发现新材料、新效应和新物态,建立新的多体量子理论提供了契机,充满着惊奇、机遇和挑战.

本刊特组织“超导和关联体系研究进展”专题,从材料、实验和理论三方面,汇集了对传统超导体、铜氧化物高温超导体、铁基超导体、重费米子超导体以及其它一些关联电子体系的研究成果和综述,以帮助读者了解这个领域的最新进展,推动对超导和关联电子体系研究的进一步深入.

(客座编辑:中国科学院物理研究所 周兴江)

Li₂C₂ 中电声耦合及超导电性的 第一性原理计算研究*

高淼^{1)2)†} 孔鑫¹⁾ 卢仲毅²⁾ 向涛¹⁾³⁾

1)(中国科学院物理研究所,北京 100190)

2)(中国人民大学物理系,北京 100872)

3)(北京量子物质协同创新中心,北京 100190)

(2015年7月15日收到;2015年8月19日收到修改稿)

通过第一性原理密度泛函和超导Eliashberg理论计算,我们研究了Li₂C₂在*Cmcm*相的电子结构和电声耦合特性,预言这种材料在常压和5GPa下是由电声耦合导致的转变温度分别为13.2 K和9.8 K的超导体,为实验上探索包含一维碳原子链的材料中是否可能存在超导电性、发现新的超导体提供了理论依据.如果理论所预言的Li₂C₂超导电性得到实验的证实,这将是锂碳化物中转变温度最高的超导体,高于实验观测到的LiC₂的1.9 K和理论预言的单层LiC₆的8.1 K超导转变温度.

关键词: 电声耦合, 超导电性, 第一性原理计算

PACS: 74.25.Kc, 63.20.kd, 74.20.Pq, 74.70.Dd

DOI: 10.7498/aps.64.214701

1 引言

探索和发现新的高温超导体,是凝聚态与材料物理研究的一个重要目标.根据McMillan-Allen-

Dynes公式^[1],提高电声耦合超导转变温度有两个关键因素,一是要增大电声耦合常数 λ ,二是要提高声子振动频率 ω_{log} .声子振动频率和元素质量的平方根成反比,因此质量越轻的元素,振动频率越高.但是轻元素形成的单质或化合物,例如氢气、

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00112)、国家自然科学基金(批准号:11190024,11404383)和中国博士后科学基金资助项目(批准号:2014M561084).

金刚石等, 一般不导电. 要实现超导, 一个前提就是首先要将这些由轻元素形成的单质或者化合物金属化. McMahan与合作者通过理论计算预言在500 GPa以上的压强下, 氢气将形成金属化的固态氢^[2], 并产生超导, 超导转变温度(T_c)为315 K^[3]. 但由于压强太高, 到目前为止, 实验上还未能将氢气金属化. 为了避免这个困难, 研究人员将注意力转移到了金属化所需压强较低的富氢材料中, 其中的一个例子就是最近实验上报道的, 超导温度可能达190 K的硫化氢超导体^[4,5]. 此外, 我们建议通过将材料中的 σ 能带金属化也可以有效提高电声耦合常数 λ 以及 T_c , 并在此基础上, 预言了 $\text{Li}_3\text{B}_4\text{C}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}$ 是两个转变温度超过50 K的超导体^[6].

碳元素以其多种成键形式和相对较轻的质量, 在电声耦合超导体的研究中占据重要的一席. 碳原子可以形成多种杂化轨道结构, 比如, 金刚石中的 sp^3 、石墨和石墨烯中的 sp^2 、乙炔分子(C_2H_2)和二氧化碳分子(CO_2)中的 sp 杂化轨道等. 2004年, Ekimov和合作者首次发现2.8%硼掺杂的金刚石是转变温度为4 K的超导体^[7]. 随后Takano等人将金刚石薄膜中的硼含量提高到了5%, 超导转变温度也随之升至11 K^[8]. 密度泛函理论计算预言, 如果金刚石中硼含量能够达到20%—30%, 其超导温度就有可能接近55 K^[9]. 但这么高浓度的硼掺杂, 目前实验上还做不到^[10]. 石墨插层材料另一类基于碳的超导体材料, 典型的例子包括 KC_8 ^[11]和 CaC_6 ^[12,13], 它们的超导转变温度分别是0.55 K和11.4 K. 石墨烯是单层石墨, 2012年, Profeta与合作者通过第一性原理计算预言, 将锂原子覆盖在石墨烯的表面形成的单层 LiC_6 超导转变温度为8.1 K^[14], 但是还没有得到实验的证实. 而且体相的 LiC_6 并不超导^[15], 单层的 LiC_6 之所以可能超导, 其中起主要作用的声子是原来在体相 LiC_6 中并不活跃的碳原子沿 z 轴方向的振动模式以及锂原子的低能振动模式. 除此之外, 基于碳的超导家族中还有碱金属掺杂的富勒烯 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} ^[16,17]. 这些碳基超导体按照碳原子形成的晶体结构划分, 有三维材料(硼掺杂金刚石), 二维材料(碱金属/碱土金属插层的石墨/石墨烯)和零维材料(碱金属掺杂富勒烯), 但是没有一维碳原子链超导电性的报道.

包含一维碳原子链的材料能具有特殊的光学、电学或者力学特性, 但是一维碳原子链中的悬挂键很难被饱和, 制备这类材料有很大的挑战

性. 锂和碳两种元素在常压下形成的固体, 除了前面提到的 LiC_6 , 还有可能是包含 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的 Li_2C_2 ^[18,19]. 2010年, Chen等通过第一性原理计算, 预言 Li_2C_2 在5 GPa的压强下, 碳原子在锂六角笼子中可以形成锯齿形的一维金属性的碳原子链(空间群 $Cmcm$), 并对这种材料的电子结构和压力下的相变进行了研究^[20]. 我们的这项工作, 主要是要探讨 Li_2C_2 材料中发现超导电性的可能性. 根据密度泛函和超导的Eliashberg理论, 我们对 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 的电子和声子的能带结构、以及它们之间的相互作用做了详细的计算, 发现 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在常压和5 GPa下的电声耦合常数 λ 分别为0.63和0.56, 超导转变温度 T_c 分别为13.2 K和9.8 K, 高于实验已经观测到的高压下 LiC_2 中1.9 K的超导转变温度^[21].

2 计算方法

我们的密度泛函理论第一性原理电子结构计算以平面波为基矢^[22]. 计算中我们采用了Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联泛函形式的广义梯度近似(GGA)^[23], 并用超软赝势模拟电子和离子实之间的相互作用^[24]. 经过收敛测试后, 平面波基矢对于动能和电荷密度的截断分别选取为816.3 eV (60 Ry)和8163 eV (600 Ry). 由于 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 是一个金属材料, 我们采用了高斯展宽技术以使计算更好的收敛, 展宽宽度为0.27 eV (0.02 Ry). 我们在布里渊区中分别用 $24 \times 24 \times 36$ 和 $12 \times 12 \times 18$ 的密集网格来计算费米面和自洽电荷密度. 运用密度泛函微扰理论^[25]和Eliashberg方程^[26], 我们在布里渊区的 $4 \times 4 \times 6$ 的网格上, 计算了声子的动力学矩阵以及电声耦合矩阵元. 以上三组动量网格在不可约布里渊区中分别有2983, 430和28个波矢点. 由于电声相互作用计算中要对双 δ 函数在动量空间积分, 密集的布里渊区网格对于得到收敛的电声耦合常数是必要的. 整个计算过程中, 我们采用完全弛豫后的晶格常数.

要计算电声耦合常数, 首先要计算电声耦合矩阵元 $g_{\mathbf{k}, \mathbf{q}\nu}^{ij}$. 这个矩阵元描述的是电子被动量为 \mathbf{q} 的声子散射的概率幅^[1,27], 由以下公式给出,

$$g_{\mathbf{k}, \mathbf{q}\nu}^{ij} = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \langle \psi_{i, \mathbf{k}} | \frac{dV_{\text{SCF}}}{d\hat{u}_{\mathbf{q}\nu}} \cdot \hat{e}_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{j, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle, \quad (1)$$

式中 M 是原子质量, \mathbf{q} 和 \mathbf{k} 分别是声子和电子的波矢, i, j 和 ν 分别代表电子的能带指标和声子的

模式指标. $\omega_{q\nu}$ 和 $\hat{e}_{q\nu}$ 表示第 ν 支声子在波矢 \mathbf{q} 处的振动频率及其振动的本征矢量. $dV_{\text{SCF}}/d\hat{u}_{q\nu}$ 描述的则是由于原子振动带来的自洽势的改变量. $\psi_{i,\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{j,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 是 Kohn-Sham 轨道.

通过 $g_{\mathbf{k},q\nu}^{ij}$ 在布里渊区的积分, 我们可以算出声子的线宽 $\gamma_{q\nu}$ [1,27] 为

$$\gamma_{q\nu} = \frac{2\pi\omega_{q\nu}}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_{ij} \int d^3k |g_{\mathbf{k},q\nu}^{ij}|^2 \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k},i} - \varepsilon_{\text{F}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} - \varepsilon_{\text{F}}), \quad (2)$$

其中 $\varepsilon_{\mathbf{k},i}$ 代表 Kohn-Sham 轨道在给定能带和波矢处的能量值, ε_{F} 是费米能级. Eliashberg 谱函数可以表示为 [1,27]

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\varepsilon_{\text{F}})} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \frac{\gamma_{q\nu}}{\hbar\omega_{q\nu}}, \quad (3)$$

$N(\varepsilon_{\text{F}})$ 是费米能级处的态密度.

电声耦合常数 λ 可以通过布里渊区的求和或 Eliashberg 谱函数在频率空间的积分而获得 [1,27]

$$\lambda = \sum_{q\nu} \lambda_{q\nu} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4)$$

其中第 ν 支声子在波矢 \mathbf{q} 处所诱导的电声耦合 $\lambda_{q\nu}$ 定义为 [1,27]

$$\lambda_{q\nu} = \frac{\gamma_{q\nu}}{\pi\hbar N(\varepsilon_{\text{F}})\omega_{q\nu}^2}. \quad (5)$$

将上式代入 (3) 式中, 可以得到 Eliashberg 谱函数的另一表达式,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \lambda_{q\nu} \omega_{q\nu}. \quad (6)$$

在实际计算中, 通常是利用这一公式计算 Eliashberg 谱函数.

在求得电声耦合常数 λ 之后, 我们可以通过 McMillian-Allen-Dynes 公式计算由于电声耦合所

导致的超导转变温度 [1,27],

$$T_c = \frac{\omega_{\text{log}}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda(1-0.62\mu^*) - \mu^*} \right], \quad (7)$$

其中 μ^* 是有效屏蔽的库仑排斥常数, 它很难通过计算精确确定, 但经验上 μ^* 的取值位于 0.1 和 0.15 之间 [28,29]. ω_{log} 是声子频率的对数平均, 可以由以下公式求得:

$$\omega_{\text{log}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \log \omega \right]. \quad (8)$$

3 计算结果和分析

常压下 Li_2C_2 的晶体结构中含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键, 其晶体空间群为 $Immm$ (No. 71). 理论预言在压强为 5 GPa 至 215 GPa 时, Li_2C_2 处于 $Cmcm$ 相 (No. 63), $Cmcm$ 相含有一维锯齿形的碳原子链. 当压强大于 215 GPa 时, Li_2C_2 变为 $I2_13$ 相 (No. 199) [20]. 图 1 给出了 Li_2C_2 空间群为 $Cmcm$ 情况下的晶体结构示意图. 从图 1 (a) 和 (b) 所示的底心正交原胞中, 可以清晰看到相互平行排列的锯齿型的一维碳原子链. 图 1 (c) 是其初基原胞, 三个晶格基矢可以取为 $(a/2, b/2, 0)$, $(-a/2, b/2, 0)$ 和 $(0, 0, c)$. 表 1 是经过晶体结构优化计算后, 原子所占据的 Wyckoff 坐标和晶格常数. $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在 5 GPa 的晶格常数相对于常压下的值均有一定程度的收缩, 其中 a , b , c 轴分别收缩了 2.1%, 2.8% 和 0.6%. a 和 b 轴的压缩率较 c 轴要大很多, 主要是由于 c 轴方向相邻碳原子之间会形成很强的共价键, 使其较难压缩所致. 我们计算得到的 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在 5 GPa 下的晶格常数与 Chen 和合作者的计算结果一致 [20].

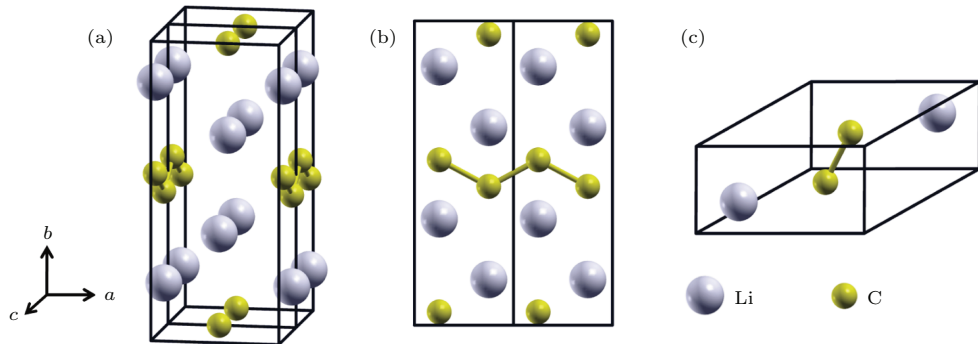


图 1 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 的晶体结构 (a) 底心正交原胞, 其中 a , b , c 轴标记在其左下角; (b) 底心正交原胞沿 a 轴 [100] 方向的透视图; (c) 最简原胞

Fig. 1. Crystal structure of $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$: (a) Base-centred orthorhombic cell, the crystal axes a , b , and c are schematically shown on the lower left corner; (b) side view of base-centred orthorhombic cell along a axis; (c) primitive unit cell.

表1 不同压强下 $Cmcm$ - Li_2C_2 晶格常数和 Wyckoff 坐标
Table 1. Lattice parameters and Wyckoff positions of $Cmcm$ - Li_2C_2 under different pressures.

Pressure	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Li Wyckoff	C Wyckoff
Ambient pressure	3.3477	7.7891	2.5501	4c(0,0.1504,1/4)	4c(0,0.4563,1/4)
5 GPa	3.2771	7.5681	2.5345	4c(0,0.1512,1/4)	4c(0,0.4547,1/4)

图2给出了 $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压和5 GPa 压强下的能带结构, 以及常压下的费米面. 在常压下, 有两条能带穿过费米能级, 分别给出两部分费米面. 第一部分是布里渊区左右两侧的电子型费米面, 第二部分是坐落在布里渊区角落里的空穴型费米口袋. 5 GPa 下 $Cmcm$ - Li_2C_2 的能带与常压下相比占据态几乎没有任何变化, 仅仅是5 eV 以上的非占据态有一些轻微的上移.

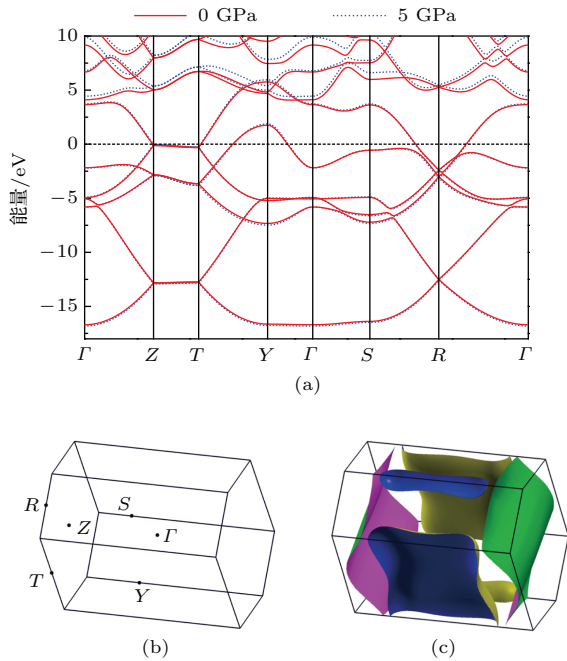


图2 (a) $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压和5 GPa 下的能带图, 其中费米能级设为能量零点; (b) 布里渊区和高对称点, 其中高对称点相对倒格矢的坐标分别为: $Z(0, 0, 1/2)$, $T(1/2, 1/2, 1/2)$, $Y(1/2, 1/2, 0)$, $S(0, 1/2, 0)$ 和 $R(0, 1/2, 1/2)$; (c) $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压下的费米面

Fig. 2. Band structures and Fermi surfaces of $Cmcm$ - Li_2C_2 : (a) Band structures under ambient pressure and 5 GPa, respectively, and the Fermi level is set to zero; (b) the Brillouin zone and high-symmetry points; (c) the Fermi surfaces under ambient pressure.

在常压下 $Cmcm$ - Li_2C_2 完全弛豫的晶体结构中, 一维碳原子链的键角为 123.8° , 与石墨中 sp^2 杂化的 120° 键角接近. 如果在 $Cmcm$ - Li_2C_2 中存在碳原子 sp^2 杂化, 这些杂化轨道将分别由碳原子的 $2s$, $2p_z$, $2p_y$ 轨道构成. 但是由于碳原子链上每个

碳原子只有两个最近邻, 这势必导致三个 sp^2 杂化轨道中只有沿锯齿型碳原子链方向的两个杂化轨道可以与其近邻交叠形成 σ 能带, 而第三个 sp^2 杂化轨道则位于 $y-z$ 平面内, 平行于 y 轴, 且垂直于锯齿形的碳原子链. 为了表述方便我们将这一轨道简记为 sp^2_y . sp^2_y 将会和近邻碳原子的 sp^2_y 轨道交叠形成 π 和 π^* 能带. 同样垂直于锯齿形碳原子链所在平面的碳原子的 $2p_x$ 轨道也会相互交叠形成 π 和 π^* 能带. 为了进一步阐明 $Cmcm$ - Li_2C_2 的成键特性, 验证上述猜测, 我们对能带图进行了原子轨道分辨的投影(图3). 图3(a), (b), (c) 分别展示了沿锯齿型碳原子链方向的两个 sp^2 杂化轨道、 sp^2_y 和碳原子 $2p_x$ 轨道对指定 k 点和能带的布洛赫态的贡献. 从图3(a)中可以看出, -18 eV 到 -5 eV 范围内的能带主要贡献来自两个 sp^2 杂化轨道, 这些 σ 能带已经被填满, 且远离费米能级. 杂化轨道 sp^2_y 与碳原子的 $2p_x$ 轨道有很大的相似性, 两者能带的走势相近, 且均在布里渊区的 R 点呈现出狄拉克锥型的色散关系, 费米能级位于狄拉克点上方. 这些很好的验证了前面的猜测, 同时也说明图2(c)中的电子型费米面主要来自碳原子 $2p_x$ 形成的 π^* 能带, 空穴型的费米面来自杂化轨道 sp^2_y 形成的 π^* 能带. 从图3(d)图上可以看出, 费米能级以下 -10 eV 到费米能级以上 4 eV 的范围内, 态密度的主要贡献来自碳原子的 $2p$ 轨道形成的能带. 而碳 $2p_z$ 在 -5 eV 处已经填满(图3(e)), 与 sp^2 杂化的 σ 能带填满相一致, 也与 Chen 等的结果一致 [20].

图4(a)给出了 $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压下的声子谱, 声子的振动频率在所计算的布里渊区 $4 \times 4 \times 6$ 网格点处和傅里叶插值的高对称线上都是没有虚频的, 这说明虽然 $Cmcm$ 相在5 GPa 以上才是 Li_2C_2 的基态结构, 但它在常压下已经是一个亚稳态, 也有可能稳定存在. 我们把高对称点处 $\lambda_{q\nu}$ 的相对强度用红色圆点表示在声子谱上, 我们发现 Γ 点的 B_{1g} 和 A_g 声子模式与电子有很强的耦合. 常压下 $Cmcm$ - Li_2C_2 的 Eliashberg 谱函数峰值出现在 55 meV 附近, 而不是 Γ 点 B_{1g} 声子模式所在的 40 meV 处(图4(b)), 这有如下两方面原因. 一方面

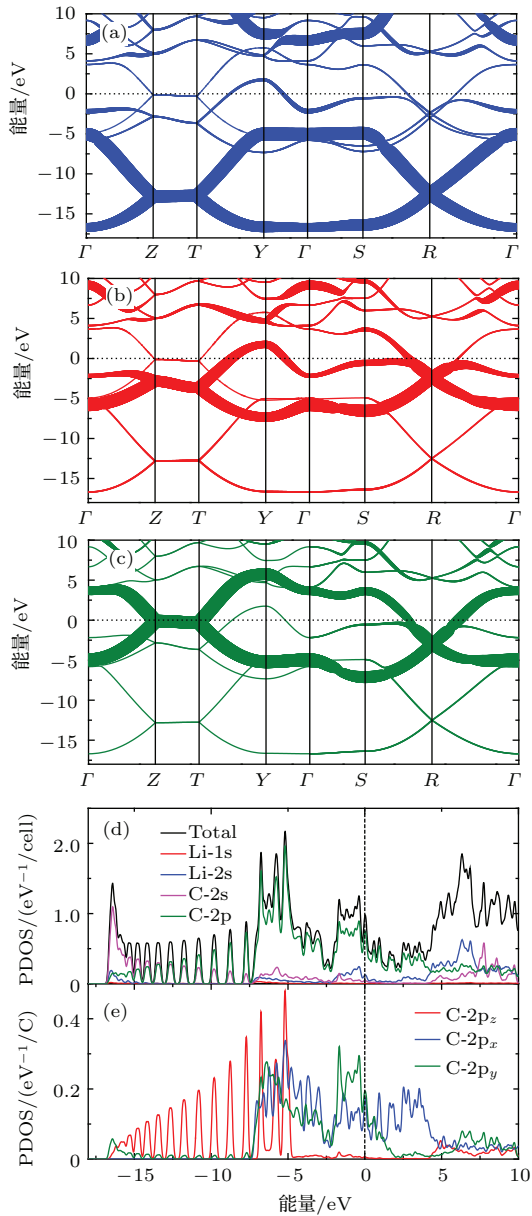


图3 常压下 $Cmcmm-Li_2C_2$ 的轨道分辨的能带图和分波态密度 (a) 碳原子 $2s, 2p_z, 2p_y$ 构成的, 沿锯齿型碳原子链方向的两个 sp^2 杂化轨道对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (b) 杂化轨道 sp_y^2 对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (c) 碳原子 $2p_x$ 轨道对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (d) 原子轨道分辨的分波态密度; (e) 原子轨道分辨的单个碳原子上的分波态密度. 实线的粗细代表指定的原子或杂化轨道的权重

Fig. 3. Orbital-resolved band structures and partial density of states in $Cmcmm-Li_2C_2$ under ambient pressure: (a) Contribution of two sp^2 -hybridized orbitals along zigzag carbon chain to Bloch states at given k and energy band index; (b) contribution of hybridized sp_y^2 orbital to Bloch states at given k and energy band index; (c) contribution of $2p_x$ orbitals of carbon atoms to Bloch states at given k and energy band index; (d) atomic orbital-resolved partial density of states per formula; (e) partial density of states projected onto single carbon atom. The energy bands are represented by solid lines, whose thicknesses denote the weights of corresponding hybridized or atomic orbitals.

除 Γ 点外, 其他波矢点在 55 meV 附近存在与电子有着一定耦合强度的声子模式, 例如 Z 点、 T 点、 Y 点等. 由于 Eliashberg 谱函数需要在整个布里渊区中求和 (见 (6) 式), 求和之后这些 55 meV 附近的声子与电子耦合强度之和是 Γ 点 B_{1g} 声子模式对电声耦合贡献的两倍左右. 另一方面, Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 与声子振动频率 $\omega_{q\nu}$ 成正比 (见 (6) 式), 说明在电声耦合强度 $\lambda_{q\nu}$ 相当的情况下, 55 meV 处的 $\alpha^2F(\omega)$ 约是 40 meV 处的 1.38 倍左右. 我们同样计算了 5 GPa 下 $Cmcmm-Li_2C_2$ 的声子谱、谱密度、Eliashberg 谱函数. 5 GPa 下声子的振动频率无论声学支还是光学支都有小幅度的增大 (图 4 (c)), 这是由于加压后晶格常数变小, 原子之间的力常数变大的缘故. 声子谱密度和 Eliashberg 谱函数相比于常压下其形貌变化不大, 但是均呈现出一定程度的蓝移 (图 4 (d)).

计算电声耦合常数 λ 时, (2) 式中的双 δ 函数在费米面上的积分会收敛得很慢 [30]. 为了精确计算这一积分, 电子和声子在布里渊区中所划分的网格要做到足够密集, 从而使得我们可以用一定展宽宽度的高斯函数代替 δ 函数. 我们计算了 λ 随着高斯函数展宽宽度从 0.005 Ry 到 0.05 Ry 的变化, 并取展宽变化间隔为 0.005 Ry. 当相邻两个高斯展宽宽度给出的 λ 之差小于 0.001 时, 我们认为 λ 已经收敛. 在计算中我们选取高斯展宽宽度为 0.035 Ry. $Cmcmm-Li_2C_2$ 在常压下电声耦合强度 λ 和声子频率的对数平均 ω_{log} 分别为: $\lambda = 0.63, \omega_{log} = 53.8$ meV. 而在 5 GPa 下分别为: $\lambda = 0.56, \omega_{log} = 58.2$ meV. 将这两个参数代入 McMillian-Allen-Dynes 公式 [1], 便可计算得到由于电声耦合所导致的超导转变温度. 计算发现常压下 $T_c = 13.2$ K, 5 GPa 下 $T_c = 9.8$ K (取 $\mu^* = 0.12$). 之所以加压之后超导温度下降, 是因为超导转变温度是 λ 与 ω_{log} 相互竞争的结果. 虽然加压后振动频率 ω_{log} 升高, 但 $\lambda_{q\nu}$ 以反比于 $\omega_{q\nu}^2$ 的方式更快地下降 ((5) 式), 从而使超导转变温度在一定程度上被压制.

为了澄清 Γ 点的 B_{1g} 和 A_g 声子模式与哪些电子存在强耦合, 我们将 B_{1g} 和 A_g 声子模式所对应的, 原子在实空间的振动图样分别表示在图 5 (a) 和 (b) 中. B_{1g} 模式对应的是垂直于锯齿形碳原子链所在 $y-z$ 平面, 锂、碳原子沿 x 方向的振动. 且锂原子振动幅度较碳原子幅度大 (图 5 (a)), 说明锂原子的振动在 B_{1g} 声子模式中较为重要. A_g 模式对应

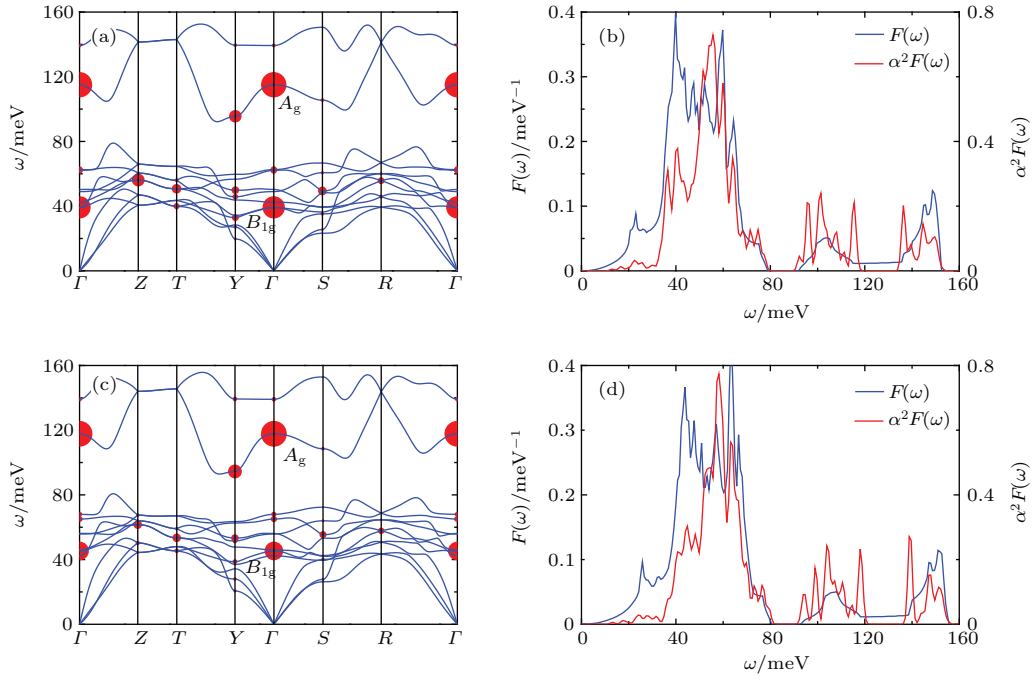


图4 *Cmcm*- Li_2C_2 的晶格动力学和电声耦合特性 (a) 常压下声子谱和指定波矢、声子模式处的电声耦合常数 $\lambda_{\mathbf{q}\nu}$; (b) 常压下声子谱密度 $F(\omega)$ 和 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$; (c) 5 GPa 下声子谱和指定波矢、声子模式处的电声耦合常数 $\lambda_{\mathbf{q}\nu}$; (d) 5 GPa 下声子谱密度 $F(\omega)$ 和 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$.

Fig. 4. Lattice dynamics and electron-phonon coupling in *Cmcm*- Li_2C_2 : (a) Phonon spectrum and electron-phonon coupling constant $\lambda_{\mathbf{q}\nu}$ at give wave vector \mathbf{q} and phonon index ν under ambient pressure; (b) phonon density of states and Eliashberg spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ under ambient pressure; (c) phonon spectrum and electron-phonon coupling constant $\lambda_{\mathbf{q}\nu}$ at give wave vector \mathbf{q} and phonon index ν under 5 GPa; (d) phonon density of states and Eliashberg spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ under 5 GPa.

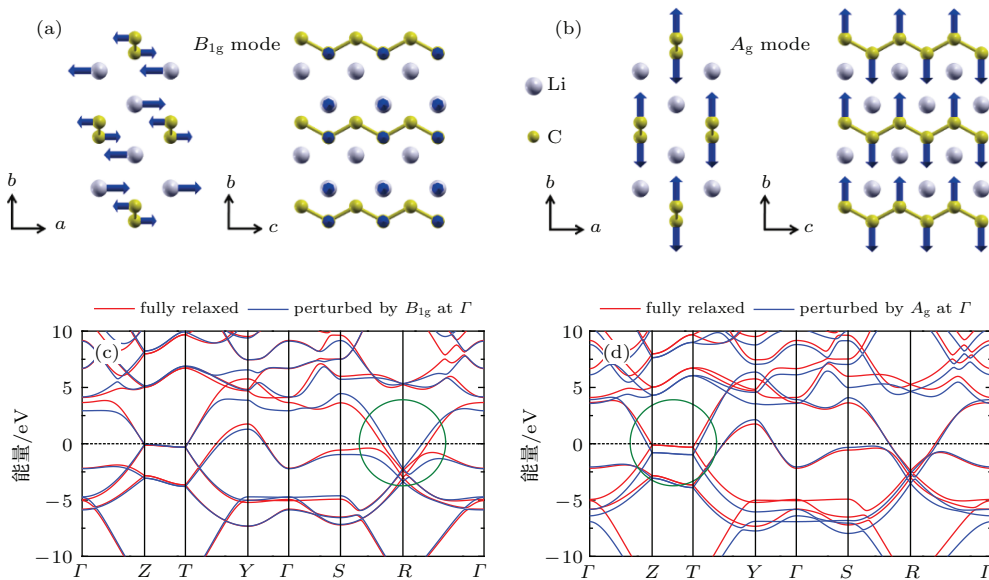


图5 常压下 *Cmcm*- Li_2C_2 中 Γ 点处的 B_{1g} 和 A_g 声子模式的振动图样以及它们带来的能带结构的改变 (a) Γ 点 B_{1g} 模式的振动图样, 箭头长度代表振幅的相对大小; (b) Γ 点 A_g 模式的振动图样; (c) B_{1g} 模式对能带结构的影响; (d) A_g 模式对能带结构的影响

Fig. 5. Vibrational patterns for B_{1g} and A_g phonon modes at Γ point and their influences on the band structures under ambient pressure: (a) Vibrational pattern for B_{1g} phonon mode at Γ point, and the lengths of arrows represent the relative amplitudes for each atom; (b) vibrational pattern for A_g phonon mode at Γ point; (c) the influence of B_{1g} phonon on the band structures; (d) the influence of A_g phonon on the band structures.

的是垂直于锯齿形碳原子链沿 y 轴方向的原子振动. 在 A_g 模式中仅有碳原子参与, 锂原子的相对振动幅度可以忽略(图 5 (b)). 我们进一步研究了这两种声子模式带来的能带结构的变化. 为了得到清晰的对比, 我们选取 B_{1g} 和 A_g 声子的振幅分别为 0.3 \AA 和 0.1 \AA . B_{1g} 和 A_g 声子振动前后能带图的主要差异分别在图 5 (c) 和 (d) 中用绿色的圆圈标出. 结合图 2 可以看出, B_{1g} 带来的能带图的变化主要集中于杂化轨道 sp_y^2 、碳 $2p_x$ 轨道各自形成的 π^* 能带上, 对 sp^2 杂化形成的 σ 能带的影响几乎为零. 这说明 B_{1g} 模式与杂化轨道 sp_y^2 、碳 $2p_x$ 轨道各自形成的 π^* 能带电子之间有很强的耦合. 而 A_g 声子模式对杂化轨道 sp_y^2 影响不大, 在费米能级附近主要与碳 $2p_x$ 轨道形成的 π^* 能带电子之间存在强耦合. 除此之外, A_g 声子模式对费米能级以下 -6 eV 处的 sp^2 杂化形成的 σ 能带影响剧烈. 这是因为 A_g 声子模式对应的是键的拉伸模式, 这种振动会显著改变相邻原子间杂化轨道的交叠大小, 势必会对 σ 能带产生很大影响, 这一点与 $Li_3B_4C_2$ [6] 以及 MgB_2 [31] 中的情形都极为类似. 但是由于对超导电性发挥作用的电声耦合主要来自费米能级附近的电子((2)式), 因此 σ 能带的变化对体系的超导电性没有直接的贡献.

4 结 论

我们基于密度泛函及相应的微扰理论和 Eliashberg 方程, 对 $Cmcm$ (No. 63) 空间群结构的 Li_2C_2 的电子结构、晶格动力学和电声耦合进行了理论计算研究, 预言了在常压和 5 GPa 下 $Cmcm-Li_2C_2$ 分别是转变温度为 13.2 K 和 9.8 K 的电声耦合超导体. 这是理论上首次预言一维锯齿型碳原子链中可能存在超导电性. 并且其超导转变温度与 CaC_6 的 11.4 K 相当. 这一预言如果被实验证实, $Cmcm-Li_2C_2$ 将会成为锂碳化物材料中转变温度最高的超导体.

参考文献

[1] Allen P B, Dynes R C 1975 *Phys. Rev. B* **12** 905

- [2] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165302
- [3] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144515
- [4] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A 2014 *arXiv:1412.0460*
- [5] Duan D et al. 2014 *Sci. Reports* **4** 6968
- [6] Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045132
- [7] Ekimov E A et al. 2004 *Nature* **428** 542
- [8] Takano Y et al. 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 911
- [9] Moussa J E, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064518
- [10] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, Godec Y Le, Mezouar M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 015506
- [11] Hannay N B, Geballe T H, Matthias B T, Andres K, Schmidt P, MacNair D 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 225
- [12] Weller T E, Ellerby M, Saxena S S, Smith R P, Skipper N T 2005 *Nature Phys.* **1** 39
- [13] Emery N et al. 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 087003
- [14] Profeta G, Calandra M, Mauri F 2012 *Nature Phys.* **8** 131
- [15] Pan Z H, Camacho J, Upton M H, Fedorov A V, Howard C A, Ellerby M, Valla T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 187002
- [16] Hebard A F et al. 1991 *Nature* **350** 600
- [17] Varma C M, Zaanen J, Raghavachari K 1991 *Science* **254** 989
- [18] Juza R, Wehle V, Schuster H U 1967 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **352** 252
- [19] Ruschewitz U, Pöttgen R 1999 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** 1599
- [20] Chen X Q, Fu C L, Franchini C 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 292201
- [21] Belash I T, Bronnikov A D, Zharikov O V, Pal'nichenko A V 1989 *Solid State Commun.* **69** 921
- [22] Giannozzi P et al. 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E, Joannopoulos J D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
- [25] Baroni S, de Gironcoli S, Corso A Dal, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [26] Eliashberg G M 1960 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38** 966
- [27] Allen P B 1972 *Phys. Rev. B* **6** 2577
- [28] Richardson C F, Ashcroft N W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 118
- [29] Lee K H, Chang K J, Cohen M L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1425
- [30] Wierzbowska M, Gironcoli S de, Giannozzi P 2005 *arXiv:cond-mat/0504077*
- [31] An J M, Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li_2C_2 *

Gao Miao^{1)2)†} Kong Xin¹⁾ Lu Zhong-Yi²⁾ Xiang Tao¹⁾³⁾

1) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

(Received 15 July 2015; revised manuscript received 19 August 2015)

Abstract

One-dimensional carbon chains are expected to show outstanding optical and mechanical properties. But synthesis of the compounds containing one-dimensional carbon chains is a challenging work, because of the difficulty in saturating the dangling bonds of carbon atoms. Recently, the transition from the *Immm* phase to the *Cmcm* one at a transition pressure 5 GPa has been predicted for Li_2C_2 by density-functional theory calculations. In *Cmcm*- Li_2C_2 , there are one-dimensional zigzag carbon chains caged by lithium atoms. Under ambient pressure, the electronic structure of *Cmcm*- Li_2C_2 is as follows: The hybridization among 2s, 2p_y, and 2p_z orbitals of carbon atoms results in three sp²-hybridized orbitals that are coplanar with the zigzag chains of these carbon atoms, denoted as the *y-z* plane. The sp²-hybridized orbitals along *y*-axis (perpendicular to the zigzag chain) overlap with each other and form one π -bonding band and one π^* -antibonding band. Likewise, the 2p_x orbitals of carbon atoms will provide also one π -bonding band and one π^* -antibonding band. These two π^* -antibonding bands cross the Fermi level and contribute to the metallicity of *Cmcm*- Li_2C_2 . The other two sp²-hybridized orbitals will give two σ -bonding bands, whose band tops are about 5 eV below the Fermi energy level. These two fully occupied σ bands are the framework of the zigzag carbon chains. The changes in electronic structure of *Cmcm*- Li_2C_2 under 5 GPa are negligible, compared with that in case of ambient pressure. To our best knowledge, there is no report upon the superconductivity for compounds containing one dimensional carbon chains. We choose *Cmcm*- Li_2C_2 as a model system to investigate its electron-phonon coupling and phonon-mediated superconductivity. To determine the phonon-mediated superconductivity, the electron-phonon coupling constant λ and logarithmic average frequency ω_{\log} are calculated based on density functional perturbation theory and Eliashberg equations. We find that λ and ω_{\log} are equal to 0.63 and 53.8 meV respectively at ambient pressure for *Cmcm*- Li_2C_2 . In comparison, both the phonon density of states and the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ are slightly blue-shifted at a pressure of 5 GPa. Correspondingly, λ and ω_{\log} are calculated to be 0.56 and 58.2 meV at 5 GPa. Utilizing McMillian-Allen-Dynes formula, we find that the superconducting transition temperatures (T_c) for *Cmcm*- Li_2C_2 are 13.2 K and 9.8 K, respectively, at ambient pressure and 5 GPa. We also find that two phonon modes B_{1g} and A_g at Γ point have strong coupling with π^* electrons. Among lithium carbide compounds, the superconductivity is only observed in LiC_2 below 1.9 K. Besides LiC_2 , theoretical calculations also predicted superconductivity in mono-layer LiC_6 , with T_c being 8.1 K. So if the superconductivity of *Cmcm*- Li_2C_2 is confirmed by experiment, it will be the first superconducting compound containing one dimensional carbon chains and its T_c will be the highest one among lithium carbide compounds. Thus experimental research to explore the possible superconductivity in *Cmcm*- Li_2C_2 is called for.

Keywords: electron-phonon coupling, superconductivity, first-principles calculation

PACS: 74.25.Kc, 63.20.kd, 74.20.Pq, 74.70.Dd

DOI: 10.7498/aps.64.214701

* Project supported by the National Program for Basic Research of MOST of China (Grant No. 2011CBA00112), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11190024, 11404383), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M561084).

† Corresponding author. E-mail: miaogao@iphy.ac.cn