

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.09.024

高压下硅烷的第一性原理研究^①

肖 芬¹, 娄姗姗¹, 胡发波¹, 杨 皎¹, 刘福生², 田春玲¹

1. 西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715; 2. 西南交通大学 高温高压物理研究所, 成都 610031

摘要: 利用一种新发展的从头算演化方法, 对高压下固态硅烷进行分子晶体结构预测, 重点关注硅烷在 25~300 GPa 压力区间相结构的变化, 以及金属相结构的转变条件. 当加压至 55 GPa 时, 除了搜索到与最新金刚石压砧实验结果一致的结构(I-42d, $I4_1/a$)以外, 同时还搜索到新的 C2/c 结构, 并与 $I4_1/a$ 结构共同稳定存在于 55~240 GPa 的压力区间. 在上述整个压力范围, 硅烷均保持良好的绝缘性, 直至压力达到 240 GPa 才转变为 Pbcn 结构, 并表现出金属性. 结果较好地解释了已有的实验高压状态方程数据; 验证了硅烷的金属化相变仅发生在 200 GPa 以上, 排除硅烷在 60 GPa 发生金属化相变而导致其失去透明性的可能性.

关键词: 硅烷; 高压结构; 第一性原理

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)09-0153-06

金属氢是理想的室温超导体, 同时也是一种高储能材料, 极可能成为新型核武器材料. 利用高压极端条件制造金属氢并进行研究, 是人们数十年来一直努力的目标^[1-3]. 目前, 在低温条件下, 固氢压缩至 342 GPa 仍无法实现金属化^[2]. 科研工作者逐步将注意力转向富氢体系, 认为氢化物分子内其他元素对氢原子电子的化学键“内压缩”^[4], 可能降低其金属化相变的压力. 因此, 富氢体系金属化转变问题成为另一个研究热点, 尤其第 IV 主族元素的氢化物是最有可能实现金属化并兼顾高温超导性的富氢体系, 倍受人们关注^[5-7].

考虑到低温条件下仅通过加压很难实现氢和甲烷的金属化, 因此研究重心逐渐转移到硅烷(SiH_4)范畴. 2008 年, EREMETS M I^[5] 实验观测 SiH_4 在 60 GPa 附近突然失去透明性, 认为这是硅烷发生金属化相变的征兆. 在最新两组金刚石压砧(DAC)实验中: HANFALAND M^[7] 认为硅烷 60 GPa 附近变暗黑是因为硅烷的非晶化, 并未发生金属化相变; STROBLE T^[8] 认为是硅烷的离解产物硅所导致. 而理论研究却普遍认为固态硅烷仅在 200 GPa 以上才可能实现金属化转变, 如 262.5 GPa 的 C2/c 结构^[6] 以及 220 GPa 的 Pbcn^[9] 结构等. 因此, 探索高压下固态 SiH_4 的晶格结构、相态的变化以及化学键的离解和键合, 对于人们认识硅烷的结构和性质具有重要的科学意义.

本研究对硅烷在高压下的结构搜索是通过一种新发展的从头算演化方法——CALYPSO^[10-11] 程序实现的. 该程序利用粒子群优化算法^[12] 的结构演化技术, 通过群体智能及个体结构演化相结合来高效搜索势能面, 具有更全面、高效、可靠的全局性搜索功能; 能够实现个体在空间内自身历史最佳位置的追随和整个种群最优粒子的聚集, 并探寻空间中的最优解. 目前人们已利用该算法成功预测 H_2O ^[13], Bi_2Te_3 ^[14] 及 W-B^[15] 等体系在高压下的稳定结构. 本研究重点关注硅烷在压力诱导下的相变过程及金属相结构的转变机制, 并与已有的实验研究作比较.

① 收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB808201).

作者简介: 肖 芬(1991-), 女, 重庆铜梁人, 硕士研究生, 主要从事凝聚态理论与材料计算研究.

通信作者: 田春玲, 副教授, 硕士研究生导师.

1 理论模型和计算方法

采用 VASP^[16] 程序包作为 CALYPSO 从头算演化方法的接口, 对固态硅烷在 25~300 GPa 压力区间的相结构进行预测. 计算过程均采用周期性边界条件, 电子间的交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)方法; 晶体中电子的波函数由平面波基组展开, 并由超软赝势实现离子实与价电子之间的相互作用势; 原子赝势计算考虑的外层价电子组态: Si 为 $3s^2 3p^2$, H 为 $1s^1$. K 空间中, 布里渊区网格设置为 $9 \times 9 \times 9$. CALYPSO 结构预测方法最显著的特征是: 只需给定物质的化学组分和外界条件(压力), 就可以预测全局最稳定和亚稳定结构. 计算中, 首先给定硅烷的化学配比及压力条件, 利用粒子群优化算法随机产生数目为 25 个的第一代种群结构, 再利用 VASP 程序包对以上各结构分别进行 4 次结构优化(收敛精度从 10^{-3} eV 提高到 10^{-5} eV, 平面波截断能从 300 eV 增加至 400 eV). 父代种群结构演化运算完成后, 其中 60% 的种群结构会保留到下一代种群演化中, 而其余 40% 的下一代结构来自两种父代结构的不同空间位置切片的随机组合. 在完成 20 代种群结构演化运算后, 所得结构将按焓值高低排序, 并提取最低焓值与其焓差不超过每个原子 30 meV 的若干结构作为稳定相的备选结构. 对筛选出的备选结构在整个压力区间的焓值进行计算和比较, 依据热力学判据(焓值最低)确定硅烷在不同压力区间的稳定结构. 其次, 对于所预测的硅烷高压结构, 本研究进一步分析了它们的动力学稳定性、力学稳定性及其高压金属化相变行为, 对所预测结构的声子谱、弹性常数、电子结构等性质进行了研究. 该计算是利用 Material Studio 软件包中的 CASTEP 程序完成, 计算过程仍采用相同赝势和交换关联函数以及截断能, 但设置了更为密集 K 点($11 \times 11 \times 11$)的对全布里渊区求和.

2 计算结果和讨论

2.1 热力学稳定性

通过 CALYPSO 软件包来搜索硅烷在零温和压力大于 25 GPa 的稳定结构, 对原胞中包含 1~4 个 SiH_4 分子式在 25~300 GPa 的压力区间进行分子晶体结构预测, 得到了固态硅烷在不同压力范围内的最稳定结构.

在低于 25 GPa 的压力区间, 硅烷已被实验证实以 $\text{P}2_1/\text{c}$ 结构稳定存在^[17]. 因此, 以 $\text{P}2_1/\text{c}$ 结构在各压力下的焓值为标准, 给出搜索到的各结构焓差随压力的变化关系(图 1). 早期有文献指出: 在 25~55 GPa 范围存在稳定的 $\text{P}2/\text{c}$ ^[6] 和 $\text{Fdd}2$ ^[9] 结构. 通过模拟预测, 本研究获得了与研究结果符合的 $\text{P}2/\text{c}$ 结构, 并验证了在该压力区间 $\text{Fdd}2$ 结构仍是最稳定的能量结构.

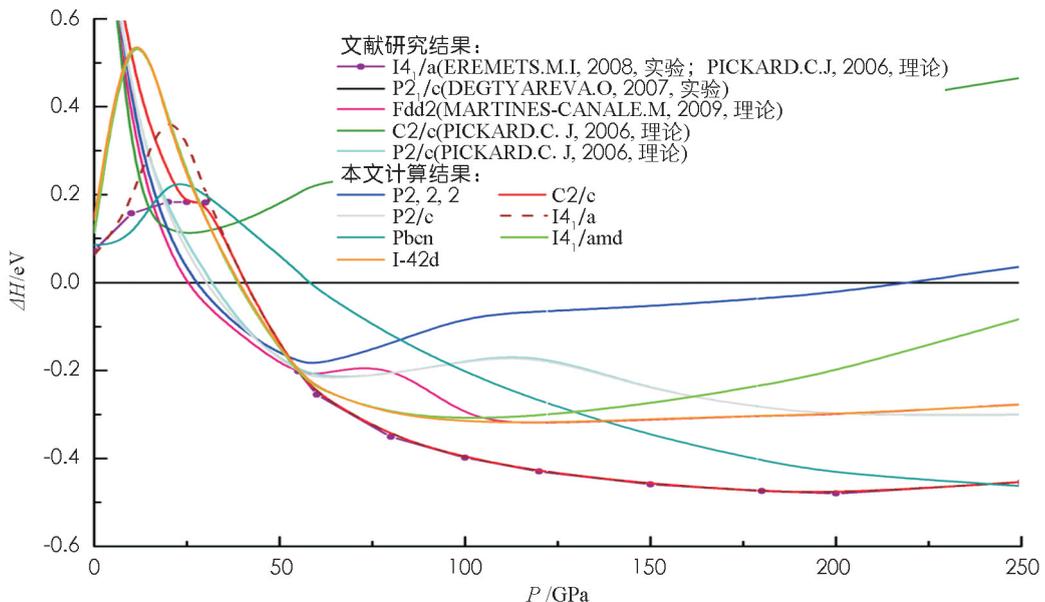


图 1 SiH_4 各种结构的焓相对于 $\text{P}2_1/\text{c}$ 结构的焓的差值随压力的变化

不难发现, 在压力恰为 55 GPa 时, 硅烷存在焓值相同的 5 种结构(Fdd2, P2/c, I-42d, I₄/a, C2/c). 其中模拟结构 I₄/a、I-42d 与 DAC 实验^[7] 获得的重组结构相符. 随着压力增加, 前 3 种结构的稳定性逐渐降低; 而 I₄/a 和 C2/c 结构逐渐趋于稳定. 尤其, 在 55~240 GPa 区间, 本研究模拟所得结构 I₄/a 与实验测量结果非常吻合, 充分验证了 I₄/a 结构稳定存在于该压力区间的客观事实. 此外, 还搜索到另外一个新的稳定相——C2/c 结构, 它的焓值甚至比 I₄/a 结构还略低 0.535 meV/SiH₄. 而值得一提的是, 早期有理论研究称拥有 C2/c 对称性^[6] 的硅烷结构存在于高于 260 GPa 压力区间. 对此, 我们将理论预言的 C2/c 结构与本研究模拟所得 C2/c 结构进行对比, 发现两结构原子坐标位置全然不同, 且本研究计算结果焓值更低更稳定, 其晶格参数见表 1. 分析发现 C2/c 结构中每个 Si 原子均与 8 个 H 原子成键, 且每个 H 原子同时被 2 个硅原子共用(图 2). 直至压力达到 240 GPa, 硅烷发生相转变, 产生稳定的 Pbcn 结构, 该结构在高于 240 GPa 范围焓值更低, 更具有稳定性. 而该结构也曾被 MARTINES-CANALE. M^[9] 等人运用遗传算法所预言.

表 1 C2/c 晶格结构参数

晶格参数	原子坐标位置			
	Si1	0.5	0.374 5	0.75
	Si2	0.5	0.625 5	0.25
	Si3	0	0.874 5	0.75
	Si4	0	0.125 5	0.25
$a = 0.407\ 18\ \text{nm}$	H1	0.787 4	0.442 4	0.394 7
$b = 0.670\ 49\ \text{nm}$	H2	0.877 4	0.693 9	0.331 6
$c = 0.291\ 80\ \text{nm}$	H3	0.126 6	0.693 9	0.168 4
$\beta = 133.141\ 1^\circ$	H4	0.212 6	0.442 4	0.105 3
	H5	0.212 6	0.557 6	0.605 3
	H6	0.787 4	0.557 6	0.894 7
	H7	0.126 6	0.306	0.668 4
	H8	0.877 4	0.306	0.831 6
	H9	0.287 4	0.942 4	0.394 7
	H10	0.377 4	0.194	0.331 6
	H11	0.622 6	0.194	0.168 4
	H12	0.712 6	0.942 4	0.105 3
	H13	0.712 6	0.057 6	0.605 3
	H14	0.287 4	0.057 6	0.894 7
	H15	0.622 6	0.806 1	0.668 4
	H16	0.377 4	0.806 1	0.831 6

图 3 给出常温下硅烷的理论物态方程, 并与实验数据比较. 图 3 中黑色、橘红色和灰色圆形点线分别表示 2008 年 EREMETS. M 等人^[5] 通过 DAC 实验观测到硅烷的分子相 P2₁/c、绝缘相 I₄/a 和金属相 P6₃, 并认为后两种结构在 55~250 GPa 稳定共存; 图 3 中黑色和浅蓝色三角点线分别代表实验观测到的分子相 P2₁/c 和理论预言的 Fdd2 结构; 其余直线代表本文模拟所得结构. 不难发现, 在 25~55 GPa 时, 本研究获得的 P2₁2₁2 结构的物态方程直观地反映了硅烷相结构的转变. 但目前在该压力区间缺乏相应的实验数据, 无法进行进一步对比. 当压力高于 55 GPa 时, 预测到的 I₄/a 和 C2/c 结构的物态方程与实验测量的绝缘相 I₄/a 相符, 深刻地反应了硅烷在 55 GPa 的相变过程, 更充分地说明了两者结构在该压力区间

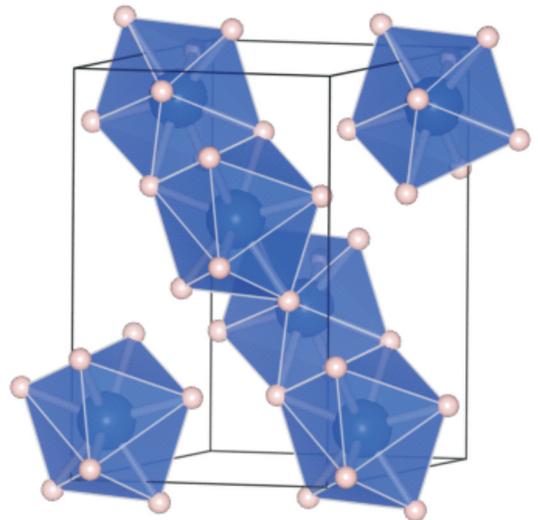


图 2 C2/c(大小球分别代表 Si 原子和 H 原子)

共同稳定存在. 而实验所得金属相 $P6_3$ 的物态方程, 目前已有的理论计算结果都不能与之符合.

2.2 动力学稳定性和力学稳定性

通过计算晶体结构的声子谱及态密度分布, 研究了新的相结构 $C2/c$ 的动力学和力学稳定性. 其晶格动力学计算结果表明: 在 $55\sim 240$ GPa 压力区间, 其声子谱没有虚频, 表明该结构是稳定. 其中, 图 4 给出 $C2/c$ 结构在 240 GPa 压力下的声子带结构图.

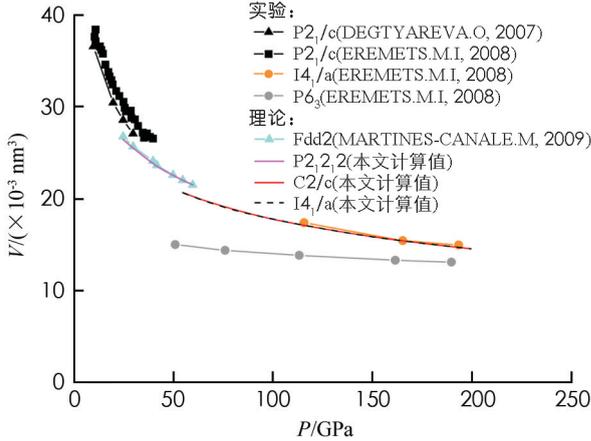


图 3 物态方程

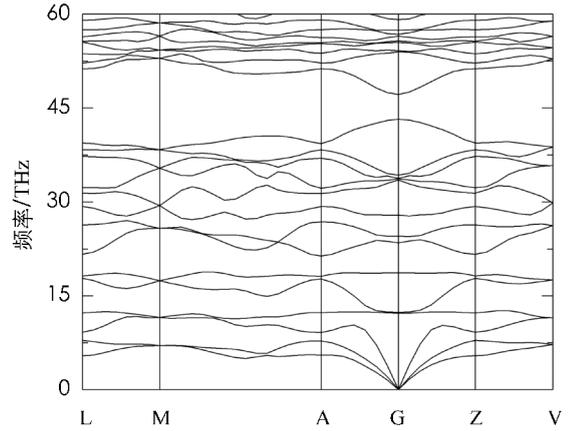


图 4 $C2/c$ 结构在 240 GPa 压力下的声子带结构图

除了计算动力学稳定性来判断结构的稳定性外, 还对其弹性常数进行了分析. 对于给定结构的晶体, 判断其稳定的条件是弹性常数满足力学稳定性判据. 对于单斜结构, 它包含 $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}$ 和 C_{46} 独立项^[18], 以及对应的力学稳定性判据. 在晶体结构优化基础上, 利用线性拟合应力应变的方法计算晶体基态的弹性常数. 计算表明 $C2/c$ 结构在 $55\sim 240$ GPa 满足单斜结构力学稳定标准. 表 2 给出 $C2/c$ 在 150 GPa 压力下的弹性常数.

表 2 $C2/c$ 结构在 150 GPa 压力下的弹性常数

C_{ij}	p/GPa	C_{ij}	p/GPa
C_{11}	829.03	C_{13}	325.37
C_{22}	864.21	C_{15}	-67.17
C_{33}	829.03	C_{23}	379.72
C_{44}	257.34	C_{25}	-0.01
C_{55}	183.36	C_{35}	67.17
C_{66}	257.34	C_{46}	-0.01
C_{12}	379.72		

2.3 电子能带结构及态密度图

对各压力区间稳定结构的电子能带结构进行了计算, 发现各结构的能隙随着压力的增加而逐渐变窄, 并保持良好的绝缘性. 直至压力达到 240 GPa, $I4_1/a$ 结构的电子能带间隙完全闭合. 由此, 图 5 给出 $C2/c$, $I4_1/a$, $Pbcn$ 结构分别在 240 GPa 的电子能带结构图. 不难发现: 在压力达到 240 GPa 时, 获得的新结构 $C2/c$ 保持较好的绝缘性, 其带隙为 0.905 eV; 而 $I4_1/a$ 结构, 虽然带隙已完全闭合, 但电子态密度显示仅有微弱的电子穿过费米面, 即该结构即将转向金属相结构过渡; 对于 $Pbcn$ 结构, 图 5 直观地反应了该结构具有良好的金属性, 其在费米能级的电子态密度为 0.65 eV/electron, 这也验证了 MARTINES-CANALE. M 等人^[9] 预言 $Pbcn$ 在压力诱导下具有较好的超导性的观点. 总之, 低温下硅烷的金属相结构仅存在高于 200 GPa 的压力区间, 这也否定了硅烷在 60 GPa 变暗黑是由于发生金属化相变导致.

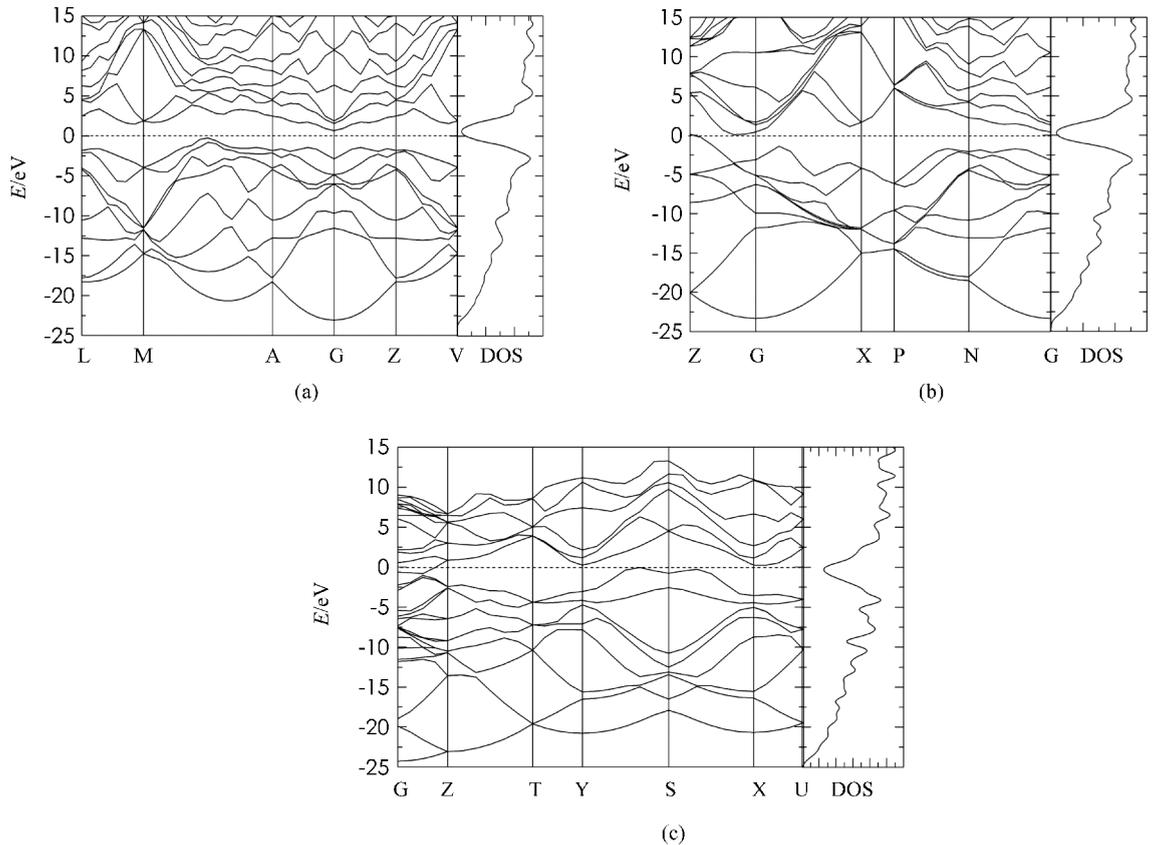


图 5 C2/c(a), I₄₁/a(b), Pbcn(c) 结构各在 240 GPa 的电子能带结构图

3 结 论

利用 CALYPSO 软件预测了硅烷在高压下的相变结构, 对 SiH₄ 在各压力范围内的稳定结构作了归纳总结: 硅烷在低于 25 GPa 的压力区间以分子相 P2₁/c 结构稳定存在, 证实 Fdd2 结构在 25~55 GPa 压力区间稳定, 在 55~240 GPa 区间, 首次发现一个新的 C2/c 结构, 其以 0.525 meV/SiH₄ 微小焓差的优势与 I₄₁/a 结构共同稳定存在于该压力范围. 最后搜索并验证了硅烷的金属化相变发生在 240 GPa 附近的压力区间, 并转变为 Pbcn 结构, 排除硅烷发生金属化相变导致实验观测到其在 60 GPa 变暗黑的可能性.

参考文献:

- [1] RAMAKER D E, KUMAR L, HARRIS F E. Exact-Exchange Crystal Hartree-Fock Calculations of Molecular and Metallic Hydrogen and Their Transitions [J]. *Physical Review Letters*, 1975, 34(13): 812-814.
- [2] NARAYANA C, LUO H, ORLOFF J, et al. Solid Hydrogen at 342 GPa; No Evidence for an Alkali Metal [J]. *Nature*, 1998, 393(6680): 46-49.
- [3] 冉启义, 张 耘, 赵佰强. 铈酸锂晶体中的氢离子及其影响的第一性原理研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2015, 37(11): 98-103.
- [4] LI Y, WANG L, LIU H, et al. Unusual Stoichiometry H₄S₃ Formed in Compressed H₂S [J]. *arXiv Preprint arXiv: 2015, 1508. 03900*.
- [5] EREMETS M I, TROJAN I A, MEDVEDEV S A, et al. Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane [J]. *Science*, 2008, 319(5869): 1506-1509.
- [6] PICKARD C J, NEEDS R J. High-Pressure Phases of Silane [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(4): 045504-1-045504-4.
- [7] HANFALAND M, PROCTOR J E, GUILLAUME C L, et al. High-Pressure Synthesis, Amorphization, and Decomposition of Silane [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(9): 095503-1-095503-4.

- [8] STROBLE T A, GONCHAROV A F, SEAGLE C T, et al. High-Pressure Study of Silane to 150 GPa [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(14): 144102-1-144102-14.
- [9] MARTINES-CANALE M, OGANOV A R, MA Y, et al. Novel Structures and Superconductivity of Silane Under Pressure [J]. *Physical review letters*, 2009, 102(8): 087005-1-087005-4.
- [10] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal Structure Prediction Via Particle-Swarm Optimization [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116-1-094116-8.
- [11] LI P F, GAO G Y, WANG Y C, et al. Crystal Structures and Exotic Behavior of Magnesium Under Pressure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21745-21749.
- [12] EBERHART R C, KENNEDY J. A New Optimizer Using Particle Swarm Theory [C]//*Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, 1995, 1: 39-43.
- [13] WANG Y C, LIU H Y, LV J, et al. High Pressure Partially Ionic Phase of Water ice [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 563-567.
- [14] ZHU L, WANG H, WANG Y, et al. Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(14): 145501-1-145501-4.
- [15] LI Q, ZHOU D, ZHENG W, et al. Global Structural Optimization of Tungsten Borides [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(13): 136403-1-136403-4.
- [16] KRESSE G, FURTHMULLER J. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [M]. Vienna: Vienna University, 2001.
- [17] DEGTYAREVA O, CANALES M M, BERGARA A, et al. Crystal Structure of SiH₄ at High Pressure [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(6): 064123-1-064123-4.
- [18] LOUBEYRE P, LETOULLEC R, HAUSERMANN D, et al. X-ray Diffraction and Equation of State of Hydrogen at Megabar Pressures [J]. *Nature*, 1996, 383(6602): 702-704.

On First Principles of Silane at High Pressure

XIAO Fen¹, LOU Shan-shan¹, HU Fa-bo¹,
YANG Jiao¹, LIU Fu-sheng², TIAN Chun-ling¹

1. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Institute of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract: High-pressure phases of silane are predicted by using the ab initio evolution theory in pressure region from 25 to 300 GPa. The molecular crystal structure prediction method has been used to search the stable structures of silane. At 55 GPa, three stable phases have been found, two of them are in I-42d and I₄/a structures and in a good agreement with the experimental results of diamond anvil cell (DAC). A new phase has been predicted, which has C2/c structure. Increasing with pressure, the I-42d phase becomes unstable, only C2/c phase is coexistence with I₄/a between 55 and 240 GPa, and both of them keep in insulated state. At pressure increased to 240 GPa, crystal silane transforms to Pbcn structure and becomes a metal. This work well explains the experimental equation of state at high pressure, and eliminates the possibility that loss of transparency for silane at 60 GPa is due to the metallization.

Key words: silane; high pressure structure; the first principles

