

# ПРИЧИНЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЙ СИСТЕМЕ СЕРОВОДОРОДА

*Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур\**

*Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»  
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 марта 2015 г.

Рассчитаны электронные и фононные спектры, а также плотности электронных и фононных состояний стабильной орторомбической структуры сероводорода  $\text{SH}_2$  в интервале давлений 100–180 ГПа. Обнаружено, что при давлении 175 ГПа в результате структурной модификации элементарной ячейки под давлением в кристалле образуется набор параллельных плоскостей из атомов водорода с полным со средоточением всех атомов водорода в этих плоскостях. В результате электронные свойства системы приобретают квазидвумерный характер. Исследован характер коллективных синфазных колебаний и колебаний в противофазе атомов водорода в данных плоскостях, приводящих к появлению двух узких высокоэнергетических пиков в плотности фононных состояний.

**DOI:** 10.7868/S0044451015080118

В работе [1] был обнаружен переход в сверхпроводящую фазу в металлической фазе сероводорода под давлением порядка 170 ГПа при  $T = 190$  К. Высокое значение  $T_c$  в сероводороде под давлением — свойство исключительно электрон-фононной (ЭФ) системы. В силу отсутствия электронных оболочек в протоне, константа ЭФ-взаимодействия  $\lambda$  является большой и превышает единицу. В работе [2] приводятся расчеты электронного спектра сульфида водорода  $\text{SH}_2$  под давлением. Фононный спектр  $\text{SH}_2$  в [2] не приводится. Электронная плотность состояний представлена в работе [2] исключительно в интегральном виде, без разбиения на различные фракции плотности состояний. В частности, константа взаимодействия электронов с фононной модой колебаний атомов водорода, имеющей максимальную энергию в фононном спектре, получена в работе [2] близкой к нулю, а безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  считается зависящей от частоты, что трудно обосновать. Мы воспроизвели расчеты структуры  $\text{SH}_2$ , примитивная ячейка которой имеет симметрию  $C_{mca}$  (рис. 1a, b), что соответствует работе [2]. Оказалось, что вдоль

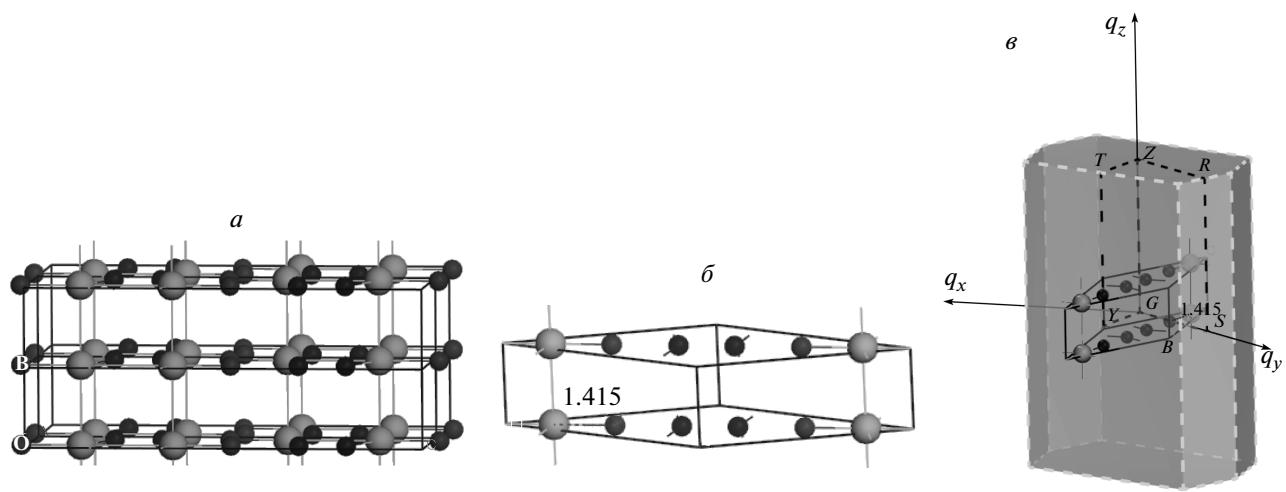
траектории интегрирования, соединяющей высокосимметричные точки в зоне Бриллюэна (рис. 1e, штриховая линия), имеются мнимые частоты, что отвечает неустойчивости кристаллической структуры  $\text{SH}_2$  из [2] относительно развала решетки.

Поскольку затруднительно судить о предположениях, использованных в формулах, лежащих в основе результатов работы [2], мы предприняли поиск стабильных и метастабильных фаз заново. Стабильность или метастабильность обнаруженной фазы  $\text{SH}_2$  или  $\text{SH}_3$  проверялась методом полного расчета дисперсионного поведения всех ветвей фононного спектра. У стабильной или метастабильной фазы не должно появляться мнимых частот в фононном спектре или участков с явно выраженной областью смягчения фононного спектра. Обратные и прямые элементарные ячейки найденной нами метастабильной кристаллической структуры  $\text{SH}_2$ , примитивная ячейка которой имеет симметрию  $I4/mmm$ , показаны на рис. 2.

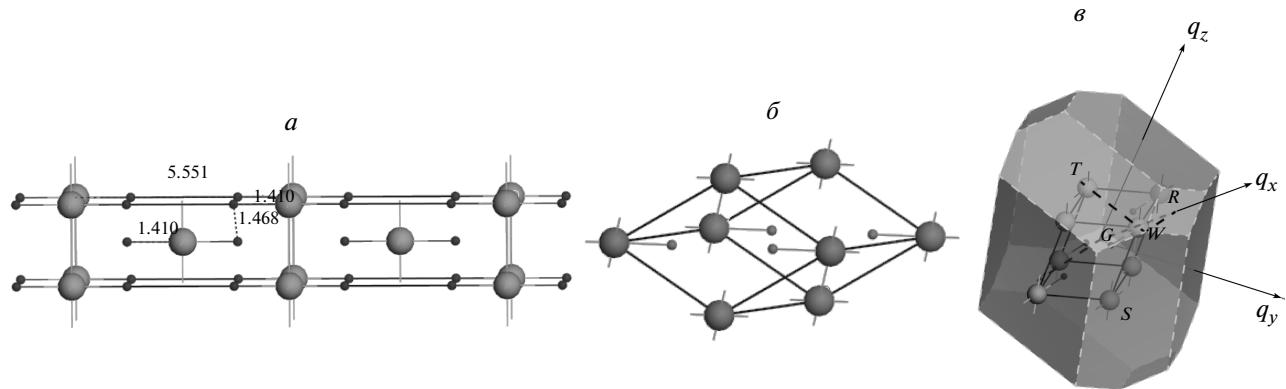
В расчетах ряда авторов [3] показано, что при высоких давлениях у сероводорода стабильными (или метастабильными) являются также определенные кристаллические модификации  $\text{SH}_3$ . Ряд авторов, рассматривавших свойства кристаллической фазы сульфида водорода  $\text{SH}_3$  под давлением [4–8], также считает расчеты [2] не отвечающими наиболее

---

\*E-mail: eugen\_mazur@mail.ru



**Рис. 1.** Структура  $\text{SH}_2$ , аналогичная исследованной в работе [2]: большие серые шарики — атомы серы,  $P = 175 \text{ ГПа}$ ; *a* — исходная кубическая ячейка с симметрией  $Pmma$ , *b* — примитивная ячейка с симметрией  $Cmmm$ , *c* — зона Бриллюэна, соответствующая примитивной ячейке



**Рис. 2.** Структура  $\text{SH}_2$ : большие серые шарики — атомы серы,  $P = 170 \text{ ГПа}$ ; *a* — исходная кубическая ячейка; *b* — примитивная ячейка с симметрией  $I4/mmm$  ( $D4H-17$ ), *c* — зона Бриллюэна, соответствующая примитивной ячейке

энергетически выгодной фазе. Кристаллическая фаза  $\text{SH}_3$ , примитивная ячейка которой имеет симметрию  $Im - 3m$ , представлена на рис. 3.

Для всех трех перечисленных выше фаз мы вычисляли разность энталпии данной фазы в зависимости от давления (рис. 4). На рис. 4 видно, что мы получили в расчетах положительное приращение энталпии в зависимости от давления для всех трех фаз в отличие от работ [2, 3], где во всех случаях приращение энталпии получено отрицательным.

В данной работе используются результаты расчетов электронных и фононных свойств термодинамически наиболее благоприятной метастабильной фазы сульфида водорода  $\text{SH}_2$  под давлением. Пред-

ставлены следующие расчетные характеристики орторомбической структуры  $\text{SH}_2$ :

- 1) изменение основных параметров системы;
- 2) зонная структура и электронная плотность числа состояний (DOS);
- 3) парциальная электронная плотность числа состояний по всем атомам (PDOS);
- 4) парциальная электронная плотность числа состояний (PDOS) на атомах H;
- 5) парциальная электронная плотность числа состояний (PDOS) на атомах S;
- 6) дисперсия фононов и плотности числа фононов (DOS);

Таблица

	$P$ , ГПа	DOS	PDOS	LPDOS (водород)	LPDOS (серпа)	$V$ , Å <sup>3</sup>	$E_{full}$ , эВ		$\nu_{max}$ , см <sup>-1</sup>	IR-интен- сивность	
1	100	0.478	0.384	0.157	0.070( <i>s</i> ) 0.155( <i>p</i> )	14.08	-304.778	*	2000	0.0012	UnPhase
2	125	0.45	0.36	0.143	0.065( <i>s</i> ) 0.149( <i>p</i> )	13.19	-304.159		2063	0.0012	UnPhase
3	150	0.45	0.35	0.142	0.065( <i>s</i> ) 0.143( <i>p</i> )	12.44	-303.521		2027	0.00147	UnPhase
4	160	0.45	0.35	0.148	0.060( <i>s</i> ) 0.144( <i>p</i> )	12.20	-303.285		2018	0.0015	UnPhase
5	165	0.43	0.35	0.125	0.070( <i>s</i> ) 0.154( <i>p</i> )	12.09	-303.176		2038	0.00225	UnPhase
6	170	0.387	0.32	0.115	0.050( <i>s</i> ) 0.150( <i>p</i> )	11.97	-303.056		2063	0.0012	UnPhase
7	175	0.420	0.335	0.143	0.055( <i>s</i> ) 0.140( <i>p</i> )	11.86	-302.929		1895	0.0016	InPhase
8	180	0.415	0.32	0.131	0.055( <i>s</i> ) 0.135( <i>p</i> )	11.77	-302.834	*	2041	0.0024	UnPhase
9	190	0.41	0.315	0.128	0.055( <i>s</i> ) 0.131( <i>p</i> )	11.58	-302.612	*	1949	0.0024	InPhase
10	200	0.41	0.315	0.134	0.052( <i>s</i> ) 0.131( <i>p</i> )	11.37	-302.360		1949	0.0019	InPhase
11	225	0.395	0.295	0.110	0.060( <i>s</i> ) 0.125( <i>p</i> )	10.95	-301.801		2063	0.0019	UnPhase

Примечание: LPDOS — значение парциальной плотности числа электронных состояний на уровне Ферми локально на атомах водорода и серы для *s*- и *p*-электронов; звездочка означает наличие мнимых частот, обозначения «UnPhase» и «InPhase» соответствуют синфазной и антифазной максимальным частотам колебаний атомов водорода

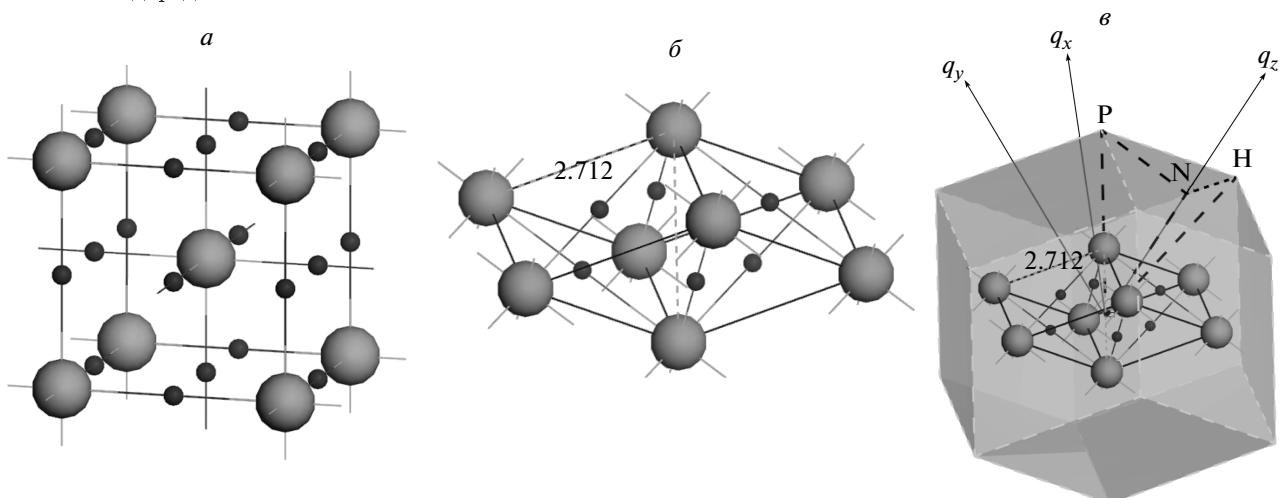


Рис. 3. Структура SH<sub>3</sub>: большие серые шары — атомы серы,  $P = 150$  ГПа; *a* — исходная кубическая ячейка, *b* — примитивная ячейка с симметрией *Im* – *3m* (Он9), *c* — зона Бриллюэна, соответствующая примитивной ячейке

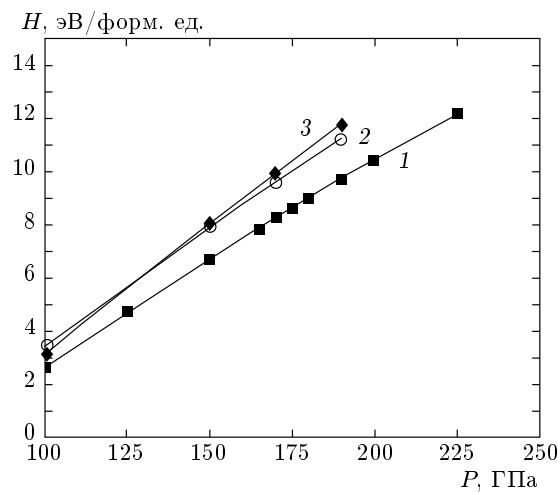


Рис. 4. Зависимость изменения энталпии структур SH<sub>3</sub> и SH<sub>2</sub> с различной симметрией от давления: 1 — фаза SH<sub>2</sub> с симметрией элементарной ячейки I4/mmm (D4H-17), 2 — фаза SH<sub>2</sub>, исследованная в работе [2], 3 — фаза SH<sub>3</sub> (расчеты для всех фаз проведены в данной работе)

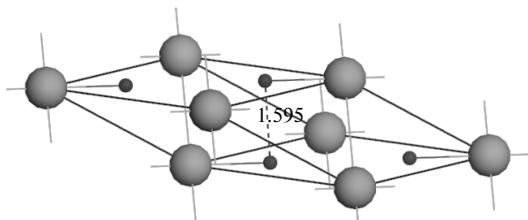


Рис. 5. Орторомбическая примитивная ячейка исследуемой фазы SH<sub>2</sub>: большие серые шарики — атомы серы,  $P = 170$  ГПа; симметрия I4/mmm,  $a = b = c = 2.99$  Å,  $\alpha = 64.08^\circ$ ,  $\beta = 141.53^\circ$ ,  $\gamma = 130.89^\circ$

7) картины колебаний фононов с максимальной частотой (DOS).

Эти результаты применяются к обсуждению сверхпроводящих свойств сульфида водорода SH<sub>2</sub> под давлением. Далее представлены результаты расчетов *ab initio* структурных, электронных и фононных характеристик SH<sub>2</sub> в интервале давлений 100–225 ГПа. В работе использовано приближение DFT в рамках базиса плоских волн с применением корреляционного функционала GGA-PBE, для атомов серы применялся псевдопотенциал, сохраняющий норму. Рассматриваемая фаза имеет орторомбическую примитивную ячейку и содержит один атом серы и два атома водорода. Симметрия дан-

ной ячейки — I4/mmm. Фактически, устойчивая фаза была обнаружена в численных расчетах путем изъятия из кубической ячейки структуры SH<sub>3</sub> (рис. 3а) центрального атома серы и соответствующих атомов водорода. Далее геометрия структуры оптимизировалась для данных значений внешнего давления из принципа минимума полной энергии системы. Результаты оптимизации представлены на рис. 2б. Как отмечалось выше, эта структура при каждом давлении обладает меньшим значением энталпии (см. рис. 4) по сравнению с двумя другими обсуждаемыми структурами. В большом интервале значений  $P$  фононный спектр структуры SH<sub>2</sub> с симметрией I4/mmm не содержит мнимых частот (рис. 5). Нам не известно исследований по данной структуре SH<sub>2</sub>.

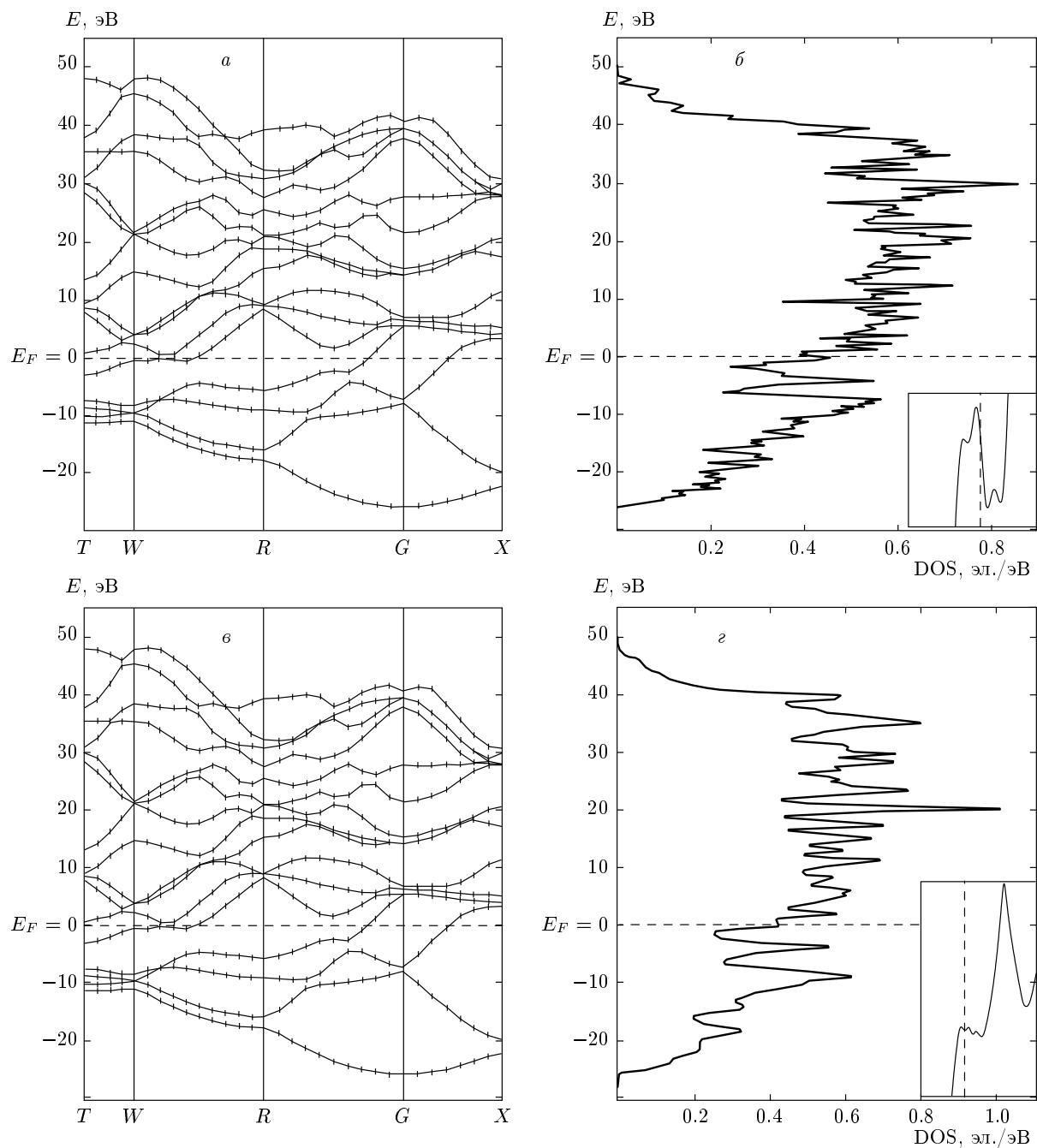
Для каждого значения гидростатического давления проводилась оптимизация конфигурации элементарной ячейки и внутреннего базиса из принципа минимальной полной энергии системы при заданной величине давления на границах системы. В расчетах предполагалось, что система имеет металлический характер. Изменения основных параметров ЭФ-системы рассматриваемой фазы в зависимости от давления представлены в таблице.

Графики зонной структуры и электронной плотности числа состояний (DOS) при двух значениях давления  $P = 165$  ГПа и  $P = 175$  ГПа представлены на рис. 6.

Для этих же значений давления парциальная электронная плотность числа состояний по всем атомам (PDOS) представлена на рис. 7.

Как видим на рис. 7, в обоих случаях, отвечающих высокому значению  $T_c$ , уровень Ферми располагается вблизи пиков плотности электронных состояний *s*-типа. Большая часть состояний *s*-типа относится к водороду. При этом выше энергии Ферми в системе имеет место резкое падение плотности электронных состояний. На рис. 8 показаны дисперсия фононов и плотность числа фононов (DOS) в зависимости от энергии для давлений  $P = 165$  ГПа и  $P = 175$  ГПа.

Как видим на рис. 8, фононный спектр SH<sub>2</sub> орторомбической фазы сероводорода при указанных давлениях не содержит участков смягчения фононных мод. Эти результаты указывают на устойчивость (или, во всяком случае, метастабильность) исследуемой фазы SH<sub>2</sub>. В области высоких частот плотность фононных состояний содержит два узких пика с энергиями фононных мод  $\hbar\omega_1 = 3153$  К и  $\hbar\omega_2 = 3309$  К, происхождение которых будет выяснено ниже. При этом расчеты показывают, что лишь один

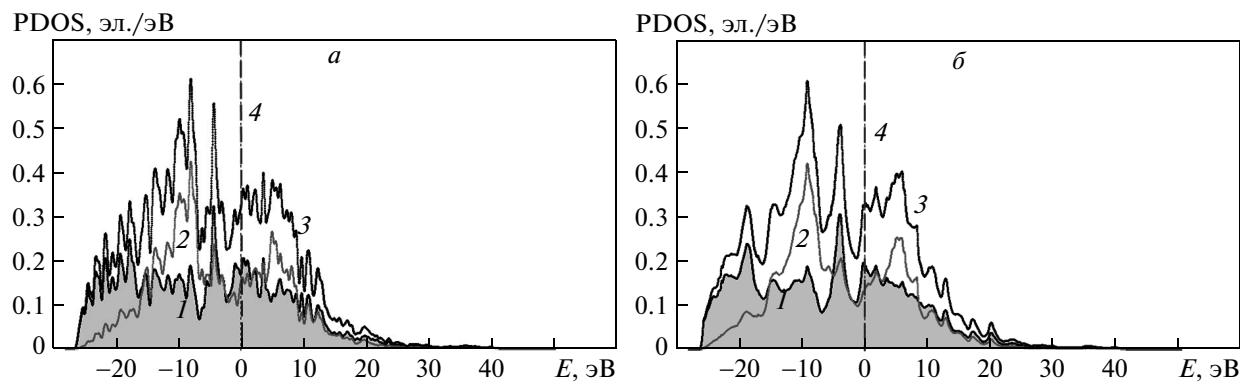


**Рис. 6.** *a)* Зонная структура электронов  $\text{SH}_2$  при  $P = 165$  ГПа,  $E_F = 0$  — уровень Ферми, *б)* плотность числа электронных состояний  $\text{SH}_2$  при  $P = 165$  ГПа,  $\text{DOS}(E_F) \approx 0.43$ , уровень Ферми на скате пика DOS (см. вставку), *в)* зонная структура электронов  $\text{SH}_2$  при  $P = 175$  ГПа,  $E_F = 0$  — уровень Ферми, *г)* плотности числа электронных состояний  $\text{SH}_2$  при  $P = 175$  ГПа,  $\text{DOS}(E_F) \approx 0.41$ , уровень Ферми в малом минимуме DOS (см. вставку)

из этих двух пиков является активным в инфракрасном поглощении. При давлении  $P = 180$  ГПа рассчитанный фононный спектр представлен на рис. 9.

Видно, что при этом давлении одна из акустических ветвей фононного спектра обращается в нуль

и рассчитываемая фононная частота «уходит» в «отрицательные значения», а сама фононная частота — в мнимые значения, что говорит о неустойчивости выбранной орторомбической фазы  $\text{SH}_2$  вблизи данного давления. Этот результат полностью со-



**Рис. 7.** а) Парциальная плотность числа электронных состояний в  $\text{SH}_2$  при  $P = 165$  ГПа, б) парциальная плотность числа электронных состояний в  $\text{SH}_2$  при  $P = 175$  ГПа: 1 —  $s$ -электроны (заливка), 2 —  $p$ -электроны, 3 — суммарная DOS, 4 — уровень Ферми  $E_F$

отвечает результатам эксперимента [1], где при давлении  $P = 180$  ГПа обнаружена точка фазового перехода системы. В результате структурной модификации элементарной ячейки под действием давления в исследуемой фазе кристалла происходят структурные изменения, меняется распределение электронной плотности. В частности, особенностю данной структуры  $\text{SH}_2$  является образование наборов параллельных плоскостей из атомов водорода с полным сосредоточением всех атомов водорода в этих плоскостях при давлении  $P = 150\text{--}170$  ГПа (рис. 10 $a,b$ ). В результате электронные свойства системы приобретают квазидвумерный характер. Интересно отметить, что в указанном интервале наблюдаются выход на стационарное значение указанных параметров и последующее резкое изменение при давлении порядка  $P = 180$  ГПа.

На рис. 11 $a,b$  представлены картины, иллюстрирующие характер колебаний атомов элементарной ячейки при давлении  $P = 170$  ГПа в области устойчивости решетки для данной фазы. Из шести мод колебаний решетки:  $\nu = 309.43 \text{ см}^{-1}$ ,  $309.43 \text{ см}^{-1}$ ,  $1169.91 \text{ см}^{-1}$ ,  $1169.91 \text{ см}^{-1}$ ,  $2306.72 \text{ см}^{-1}$ ,  $2420.94 \text{ см}^{-1}$ , только три обладают ненулевой интенсивностью взаимодействия с инфракрасным излучением. Две моды отвечают фононам с максимальной частотой, что соответствует условиям для высокого значения критической температуры  $T_c$  для данной фазы  $\text{SH}_2$ . Колебаниям атомов плоскости, состоящей из атомов водорода, с частотой  $\nu_1 = 2420.94 \text{ см}^{-1}$  соответствует нулевая интенсивность. Эти колебания происходят в противофазе (рис. 11 $a$ ). Синфазные колебания всех атомов плоскости, состоящей из атомов водорода, имеют

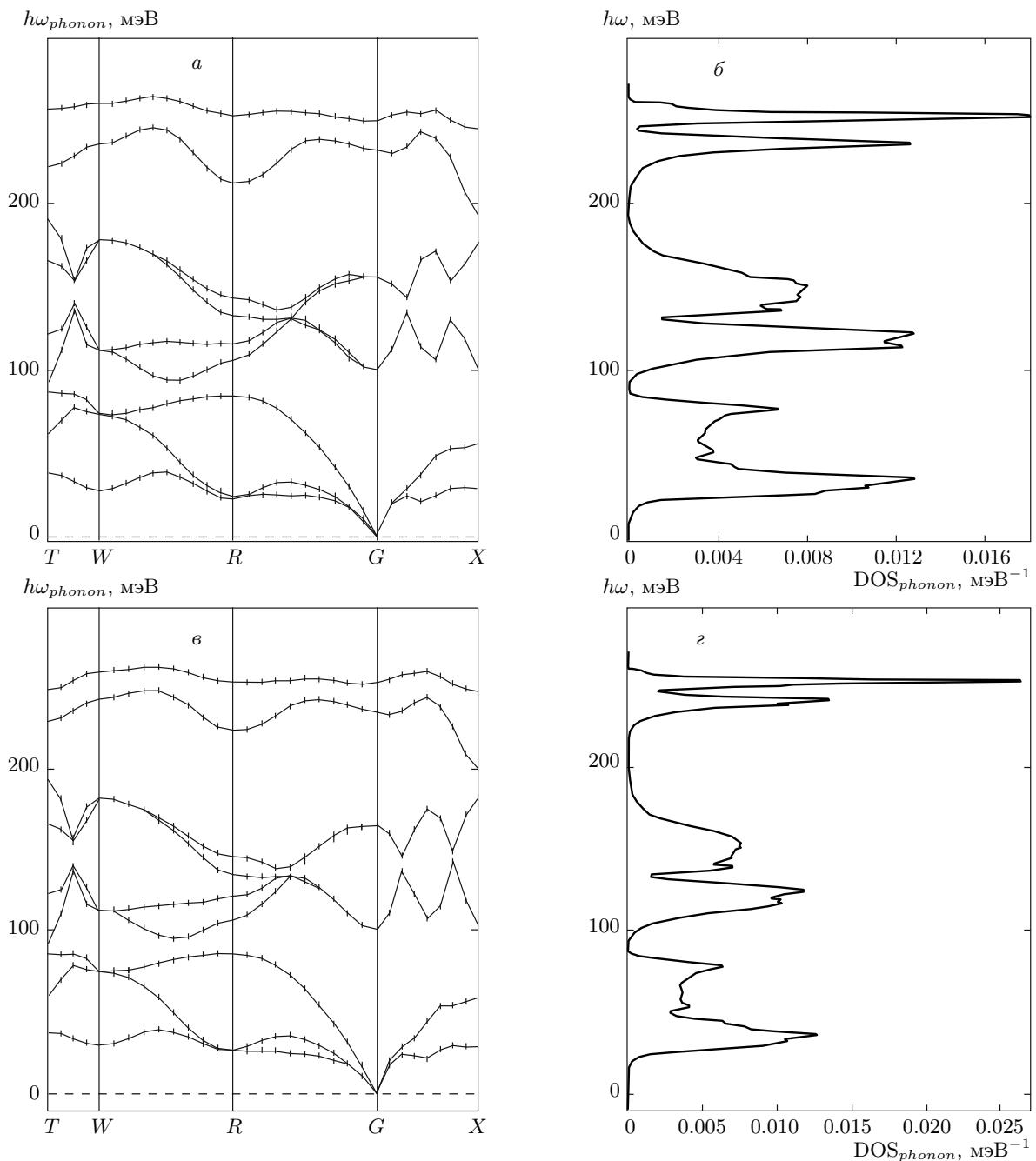
частоту  $\nu_2 = 2306.72 \text{ см}^{-1}$  (рис. 11 $b$ ) и обладают максимальной интенсивностью (рис. 11 $b$ ).

## Выводы

1. Рассматривается сжатие  $\text{SH}_2$ -кристаллита с элементарной орторомбической ячейкой, имеющей симметрию  $I4/mmm$ . В ячейке присутствуют один атом серы и два атома водорода на одной прямой. С двух сторон от атома серы расположены два атома H на расстоянии порядка  $1.4 \text{ \AA}$ . Такая структура сложилась при давлении более 100 ГПа из некоторой кубической фазы  $\text{SH}_2$ . При  $P = 100$  ГПа в DOS и дисперсионной зависимости фононов присутствуют мнимые частоты.

2. Установлено, что в интервале давлений  $P = 100\text{--}177$  ГПа ни одна из фононных ветвей структуры  $\text{SH}_2$  с элементарной орторомбической ячейкой, имеющей симметрию  $I4/mmm$ , не обращается в нуль ни в одной точке помимо точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. При давлении  $P \geq 125$  ГПа мнимые частоты фононных колебаний в структуре, имеющей симметрию  $I4/mmm$ , не обнаружены. При больших давлениях низкочастотный край DOS фононов смещается в область больших положительных значений, т. е. система становится более устойчивой по низкочастотному пределу.

Показано, что при  $P = 180$  ГПа одна из акустических ветвей фононного спектра орторомбической структуры  $\text{SH}_2$ , имеющей симметрию  $I4/mmm$ , обращается в нуль в точке  $T$  зоны Бриллюэна, что свидетельствует о фазовом переходе системы. Сделан вывод о метастабильности исследуемой орторомбической структуры  $\text{SH}_2$  в интервале давлений 100–177 ГПа.

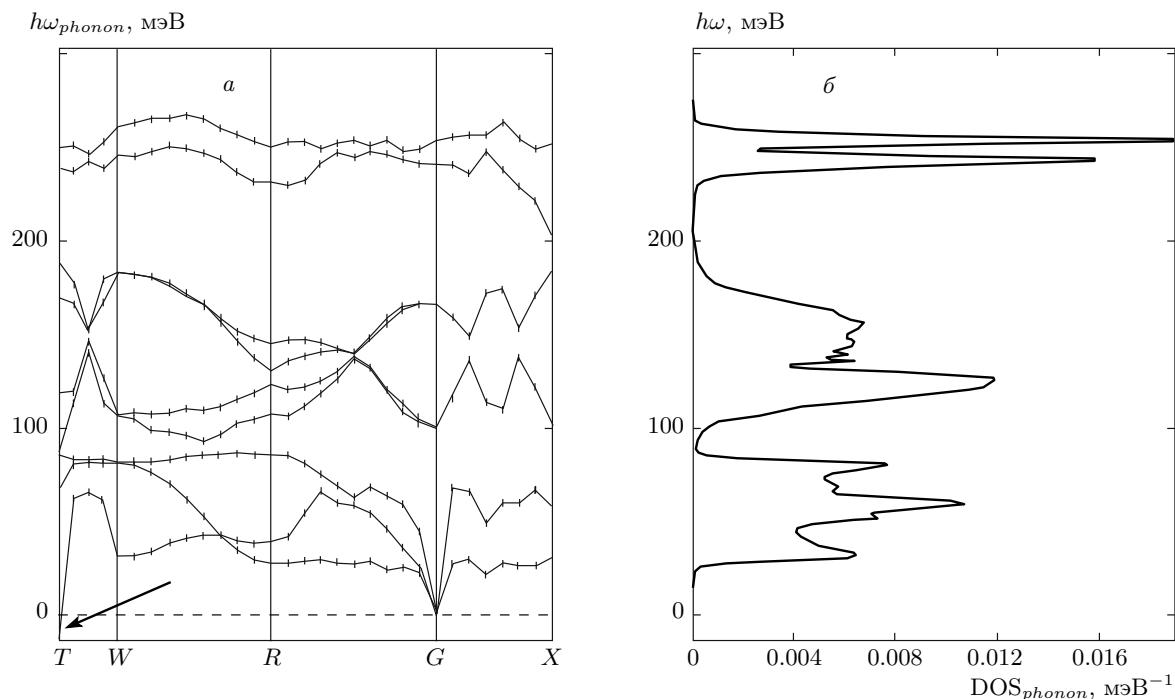


**Рис. 8.** *а)* Фононная дисперсионная зависимость  $\text{SH}_2$  при  $P = 165$  ГПа; *б)* плотность фононных состояний  $\text{SH}_2$  при  $P = 165$  ГПа; *в)* фононная дисперсионная зависимость  $\text{SH}_2$  при  $P = 175$  ГПа; *г)* плотность фононных состояний  $\text{SH}_2$  при  $P = 175$  ГПа

3. При увеличении давления система деформируется (ячейка сжимается), при этом атомы водорода, принадлежащие атомам серы из разных соседних ячеек, двигаются в разных коллинеарных направлениях.

4. При давлении  $P \approx 170$  ГПа формируется одна плоскость только из атомов водорода. При этом давлении в квазимолекуле  $\text{SH}_2$  расстояние  $\text{SH} = 1.41 \text{ \AA}$ .

5. При таком давлении относительная концентрация электронов в указанной плоскости между атома-



**Рис. 9.** а) Фононная дисперсионная зависимость  $\text{SH}_2$  при  $P = 180$  ГПа, стрелка указывает на акустическую ветвь фононного спектра, уходящую в область отрицательных значений, что говорит о неустойчивости выбранной фазы  $\text{SH}_2$  вблизи данного давления (минимумы частот в рамках программ указываются отрицательными значениями); б) плотность фононных состояний  $\text{SH}_2$  при  $P = 180$  ГПа

ми водорода достигает значения порядка 0.42 электрона.

6. Однако при указанном давлении видимых изменений на электронных DOS нет (типа появления яркой особенности Ван Хова).

7. При давлениях больших оптимального встречное коллинеарное движение атомов водорода из-за деформации элементарной ячейки нарушает указанную плоскость. Плоскость распадается на две. Атомы водорода расходятся, но электронная плотность между ними продолжает расти из-за сжатия элементарной ячейки.

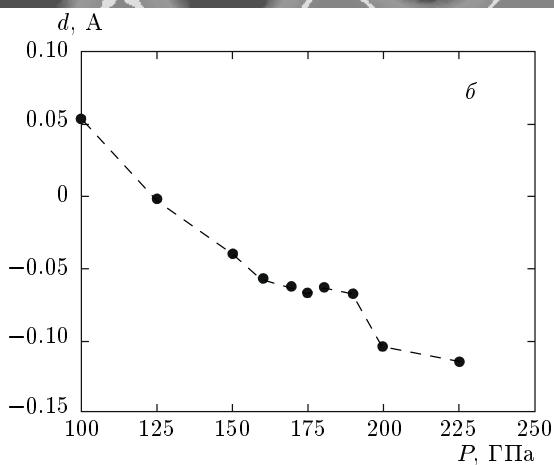
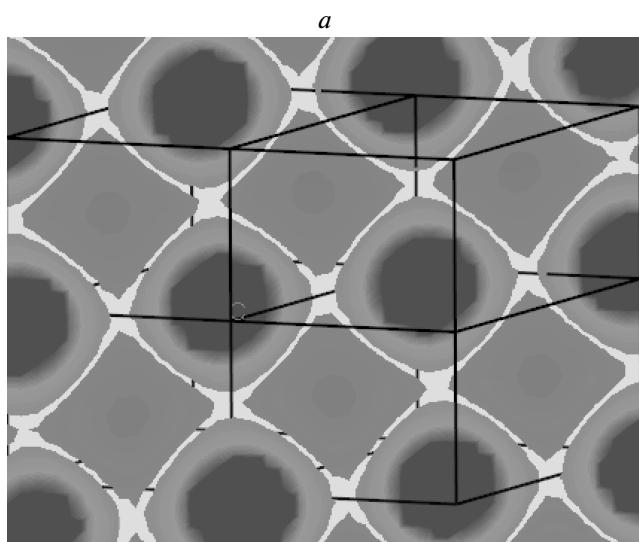
8. В указанном интервале давлений как полная электронная, так и парциальные DOS *s*- и *p*-электронов на уровне Ферми меняется. Но нельзя утверждать, что уровень Ферми находится на максимуме пика плотности числа состояний.

9. При давлениях  $P = 180, 190, 200$  ГПа наблюдается некоторое смягчение мод колебания и особенность в точке симметрии  $T$  (обратное пространство) на дисперсионных фононных зависимостях, что отвечает начальной стадии неустойчивости.

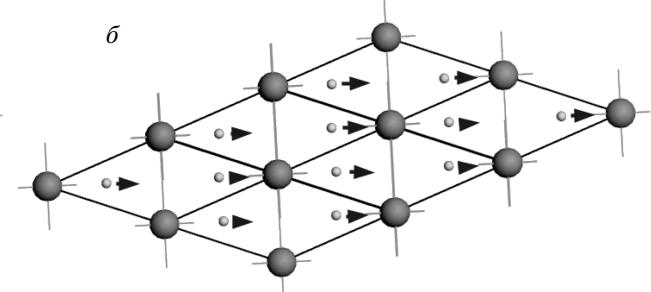
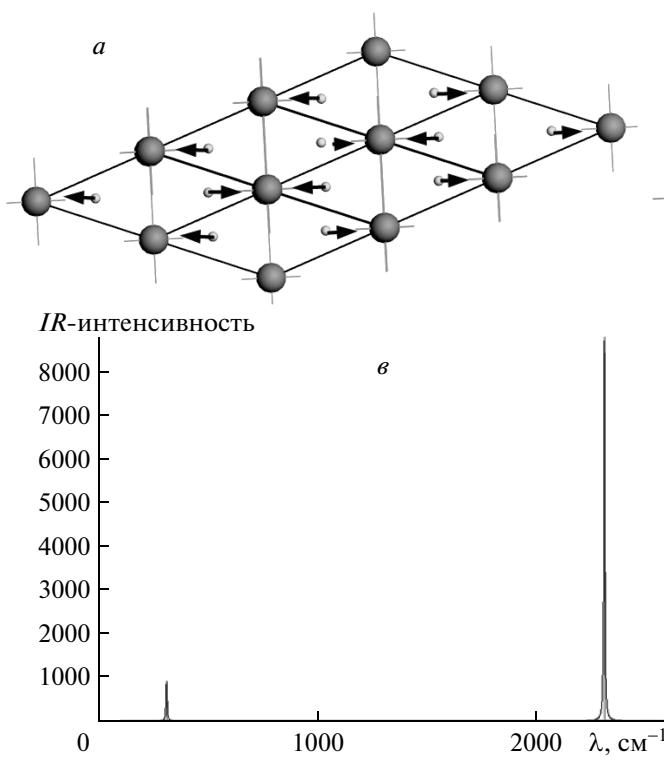
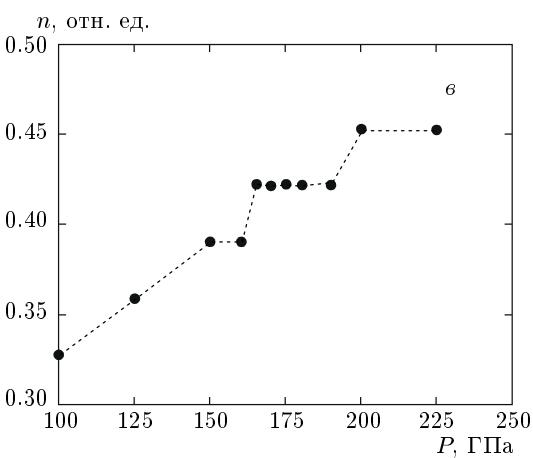
10. Высокое значение  $T_c$ , обнаруженное в сероводороде под давлением в работе [1], следует отнести к

проявлению сверхпроводящих свойств метастабильной фазы  $\text{SH}_2$  в виде орторомбической структуры, которая может существовать со стабильной фазой  $\text{SH}_3$  [3–7]. Устойчивость данной метастабильной фазы подтверждается отсутствием точек резкого смягчения или обращения в нуль какой-либо ветви фононного спектра данной фазы в диапазоне давлений  $P = 150\text{--}175$  ГПа.

11. Обнаружен фазовый переход при давлении  $P = 180$  ГПа, приводящий к структурной неустойчивости метастабильной орторомбической структуры  $\text{SH}_2$ . Расчетная температура фазового перехода ( $\text{SH}_2 \rightarrow \text{SH}_3$ ) примерно соответствует температуре фазового перехода, зафиксированной в работе [1]. Стабилизация исследуемой фазы при  $P = 180$  ГПа могла бы привести к еще большему значению  $T_c$ . При давлении  $P = 225$  ГПа наши расчеты предсказывают повторную стабилизацию орторомбической структуры  $\text{SH}_2$  с максимальными значениями  $T_c$ , превышающими 190 К. Уменьшение  $T_c$  при давлениях  $P > 180$  ГПа [1] отвечает, видимо, наличию фазы  $\text{SH}_3$  и ее сверхпроводимости.



**Рис. 10.** *a)* Двумерное распределение электронной плотности при  $P = 165$  ГПа. В более темных областях плотность электронов больше. В этих областях расположены атомы водорода, принадлежащие квазидвумерной плоскости, формируемой за счет сближения атомов под давлением. Область с уровнем электронной плотности 0.42 выделена белым цветом. Указанное значение, в частности, соответствует половине расстояния между ближайшими атомами водорода; *б*) изменение расстояния между двумя плоскостями атомов водорода в структуре  $\text{SH}_2$  с симметрией  $I\bar{4}/m\bar{m}$  с ростом давления; *в*) изменение минимального значения электронной плотности в области между двумя ближайшими атомами водорода в квазиплоскостях с ростом давления



**Рис. 11.** *а)* Картина направлений смещений атомов водорода в структуре  $\text{SH}_2$  при  $P = 170$  ГПа с частотой  $\nu_1 = 2420.94 \text{ см}^{-1}$  и нулевой IR-интенсивностью. Эти колебания происходят в противофазе, *б*) картина синфазных смещений атомов водорода в структуре  $\text{SH}_2$  при  $P = 170$  ГПа с частотой  $\nu_2 = 2306.72 \text{ см}^{-1}$  (наибольший по максимуму IR-интенсивности), *в*) распределение IR-интенсивностей по спектру колебаний структуры  $\text{SH}_2$  при  $P = 170$  ГПа

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, and I. A. Troyan, arXiv: 1412.0460.
2. Yinwei Li, Jian Hao, Hanyu Liu, Yanling Li, and Yanming Ma, *J. Chem. Phys.* **140**, 174712 (2014).
3. Yanchao Wang and Yanming Ma, *J. Chem. Phys.* **140**, 040901 (2014).
4. N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, I. I. Mazin, and M. J. Mehl, arXiv:1501.00196.
5. D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, M. J. Mehl, and W. E. Pickett, arXiv:1501.03950.
6. J. A. Flores-Livas, A. Sanna, and E. K. U. Gross, arXiv:1501.06336.
7. Ryosuke Akashi, Mitsuaki Kawamura, Shinji Tsuneyuki, Yusuke Nomura, and Ryotaro Arita, arXiv: 1502.00936.
8. Shoutao Zhang, Yanchao Wang, Hanyu Liu, Guochun Yang, Lijun Zhang, and Yanming Ma, arXiv: 1502.02607.