DOI: 10.11858/gywlxb.20230766

新型锕填充硼碳笼型化合物的超导电性

张王颖[1], 刘朝厅[1], 陈 蕊[1], 蒋成澳[1], 李培芳[2], 闫 岩[1]

(1. 长春大学理学院, 吉林 长春 130022;
2. 内蒙古民族大学数理学院, 内蒙古 通辽 028043)

摘要: Ac 元素作为锕系第一号元素, AcH_{10} 的超导转变温度(T_c)达到 251 K, 是潜在的室温超导体。XB_3C_3(X 表示不同的金属掺杂元素)是新发现的 sp^3 笼型化合物, 同时具有强共价特性和超导特性, 是潜在的高温超导材料。采用第一性原理密度泛函理论, 探索以 XB_3C_3、XB_2C_4 和 XB_4C_2 笼型结构为原型、引入 Ac 元素掺杂的 AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 的晶体结构、晶格动力学、电子性质和超导特性。研究发现: AcB_2C_4 在 0～200 GPa 区间内难以合成; 常压下 AcB_3C_3 表现为间接带隙半导体, 带隙宽度约为 1.154 eV。根据力学稳定性判据可知, AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 是弹性稳定的具有较高硬度和刚度的脆性材料。同时, 常压下 AcB_4C_2 表现出超导特性, 超导转变温度达到 1.565 K。随着压强的增加, 超导转变温度呈现先降低后升高的变化趋势, 其超导机制由中频声子主导转变为低频与中频声子的共同作用。研究结果可为实验合成笼型化合物超导材料提供理论指导, 为探索具有高超导转变温度的超导材料提供新思路。

关键词: 笼型化合物; 第一性原理; 超导电性; 超导转变温度

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

几十年来, 探索高温(或室温)超导材料一直是凝聚态物理领域重要的研究方向之一[1−2], 其中针对二元富氢化物超导体的研究已经取得了重大突破[3−17], 如 H_3S(203 K, 155 GPa)、LaH_{10}(260 K, 200 GPa)、CaH_6(215 K, 172 GPa)等。近年来, 大量的研究探索发现, 富氢高温超导体可分为以 H_3S 为代表的共价氢化物和以 LaH_{10} 为代表的笼型氢化物[18−22]两大类。然而, 遗憾的是, 这些高压超导体无法在常温常压下存在。因此, 探索其他类型的高温超导体成为了科学家的研究目标, 如氧化物超导体($BiSrCaO_2$, 110 K)[23]、硼化物超导体(MoB_2, 43 K)[24]、硼碳化物超导体(Li_2B_3C, 55.5 K; $Li_{0.5}BC$, 107 K)[25−26]等。

2020 年, Zhu 等[27−28]首次分别从理论和实验角度提出了 SrB_3C_3 共价型常压超导体, 其超导转变温度为 43 K, 这一发现引起了人们极大的研究兴趣。以 SrB_3C_3 为原型, Wang 等[29]利用 Ba 元素原位替代, 预测了 BaB_3C_3 的超导转变温度(43 K)。Cataldo 等[30]预测了一系列 XB_3C_3(X=H～La)的超导转变温度, 发现 CaB_3C_3、SrB_3C_3 和 BaB_3C_3 的超导转变温度分别为 48、44 和 50 K。此外, 他们还考虑了多面体笼中的客体原子为一价与二价元素结合的可能性, 找到了几种超导转变温度接近液氮沸点的笼型化合物 XYB_6C_6, 例如: $KCaB_6C_6$ 在 20 GPa 下的超导转变温度为 77 K, $RbSrB_6C_6$ 在 42 GPa 下的超导转变温度为 78 K, $CsBaB_6C_6$ 在 109 GPa 下的超导转变温度为 82 K。随后, Geng 等[31]利用一系列碱土金属元素原位替代 XYB_6C_6, 发现 $KPbB_6C_6$ 笼型化合物的超导转变温度高达 88 K。与此同时, Gai 等[32]通过掺杂 Rb 原子, 使 SrB_3C_3 的费米能级移动并固定在 Van Hove 奇异点上, 形成了超导转变温度为 83 K 的 $Rb_{0.4}Sr_{0.6}B_3C_3$。

* **收稿日期:** 2023-10-24; **修回日期:** 2024-01-13
基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20230101183JC, 20230508145RC)
作者简介: 张王颖(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事高压下材料的结构设计和物理性质研究. E-mail: wangying_z@163.com
通信作者: 闫 岩(1981—), 女, 博士, 教授, 主要从事高压下材料的结构设计和物理性质研究. E-mail: yanyan1110@126.com

Zhang 等[33] 通过部分替代硼碳笼型化合物中的 Sr^{2+}离子，系统地研究了 $Rb_xSr_{1-x}B_3C_3$ 的结构和性质，其中 $Rb_{0.5}Sr_{0.5}B_3C_3$ 的超导转变温度高达 75 K。Cui 等[34] 利用粒子群优化算法进行广泛的结构搜索，发现非等价 B 和 C 配比的 XB_2C_4 和 XB_4C_2 笼型化合物在常压下动力学稳定，并预测了 ScB_2C_4 和 SrB_4C_2 的超导转变温度分别为 9.6 和 19.2 K。此外，Strobel 等[35]、Zhu 等[36] 在 La-B-C 体系、Sc-B-C 体系中也开展了 XB_3C_3 的原位替代，可惜的是均未发现超导电性。

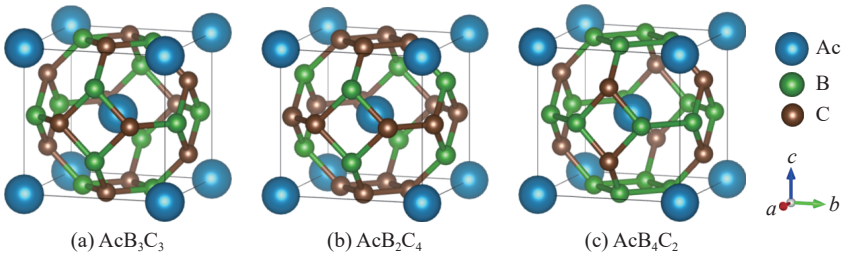
近年来，学者们研究了一系列不同化学配比的锕氢化物，在 200 GPa 的 AcH_{10} 中发现了高达 251 K 的超导转变温度[12]。Ac 元素是一种非常重要的锕系元素，在超导材料的合成中起到非常重要的作用。基于此，本工作采用第一性原理计算方法，将 Ac 原子原位替换 XB_3C_3、XB_2C_4 和 XB_4C_2 中的客体原子，提出一类新型硼碳笼型化合物 AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2，并对其晶体结构、晶格动力学、电子性质和超导电性进行研究。

1　计算细节

采用基于密度泛函理论（density functional theory, DFT）[37–38] 的第一性原理计算方法，对 AcB_xC_y（x=2, 3, 4; y=4, 3, 2）体系开展原位替代、晶格动力学、力学性质、电子性质和超导电性研究。采用的电子交换关联函数是基于广义梯度近似的 PBE（Perdew Burke Ernzerhof）函数[39]，采用类全势的 PAW（projector augmented wave）方法[40–41]。Ac、B 和 C 原子的价电子分别为 $5d^26p^67s^26d^1$、$2s^22p^1$ 和 $2s^22p^2$。取平面波截断能为 500 eV，收敛精度为 1×10^{-6} eV/atom。采用 Quantum-ESPRESSO 软件包系统地研究 AcB_4C_2 的超导电性随压力的变化关系和机制。在电子-声子相互作用的计算过程中，动力学的截断能量为 100 Ry，采用 6×6×6 的 q 点进行抽样；使用更加致密的 12×12×12 k 点网格，使得电声耦合参数在 0.025 Ry 的 Gaussians 展宽就能够达到所要求的收敛精度[42]。采用基于有限位移方法的 Materials Studio 软件包研究体系的动力学稳定性。

2　结果与讨论

图 1 给出了压强 p = 0 GPa 时 AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 笼型化合物的晶体结构。从图 1 可以看出，AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 的每个单胞中仅包含一个由 6 个四边形和 8 个六边形组成的八面体笼子。每个八面体笼的正中心都包含一个 Ac 原子，即正中心的 Ac 原子与八面体笼子构成了主客结构，从而使笼型结构更加稳固。AcB_3C_3 笼型化合物是空间群为 $Pm\bar{3}n$ 的立方结构，其 B-C 笼子由键长为 1.692 Å的 B－C 键组成。AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 笼型化合物经全局优化后，均是空间群为 $I4/mmm$ 的四方结构，其笼型结构中除 B－C 键外，还存在 B－B 键和 C－C 键。AcB_2C_4 的笼子由 B－C 键和 C－C 键组成，观察发现，沿 z 轴方向笼型结构呈 C-B-C-B-C 层状堆叠的形式构建而成；而 AcB_4C_2 的笼子由 B－C 键和 B－B 键组成，沿 z 轴方向笼型结构按照 B-C-B-C-B 原子的堆叠顺序构建而成。



(a) AcB_3C_3　(b) AcB_2C_4　(c) AcB_4C_2

图 1　压强为 0 GPa 时 AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 的晶体结构

Fig. 1　Crystal structures of AcB_3C_3, AcB_2C_4, and AcB_4C_2 at 0 GPa

图 2 给出了不同压强下 AcB_xC_y（x=2, 3, 4; y=4, 3, 2）相对于 Ac 单质相[43]、B 单质相[44] 和 C 单质相[45–46] 的分解焓。根据分解焓公式 $\Delta H = H(AcB_xC_y) - H(Ac) - xH(B) - yH(C)$，计算了各原位替代结构相对于分解成单质相的焓差，其中 $H(AcB_xC_y)$ 为 AcB_xC_y 结构在给定压强下弛豫的焓，H(Ac)、H(B) 和 H(C) 为 3 种

元素在相应压强下基态结构的焓，计算结果如图 2 所示。AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的分解焓均为负值，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的体系能量低于以 Ac 单质相、B 单质相和 C 单质相为参考分解相的能量，表明 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 笼型化合物相对于单质相更易稳定存在。从图 2 可以看出：AcB_3C_3 在 0～200 GPa 压强区间内以 $Pm\bar{3}n$ 空间群稳定存在；AcB_4C_2 在 0～200 GPa 压强区间内则稳定在 $I4/mmm$ 相。然而，随着压强的增加，AcB_2C_4 相体系的能量高于分解相的能量，AcB_2C_4 体系趋向于分解。

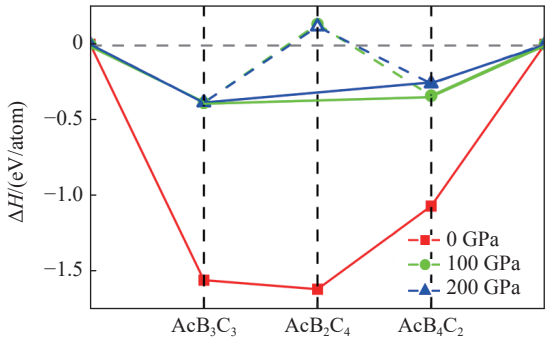


图 2　不同压力下 AcB_xC_y（x=2, 3, 4; y=4, 3, 2）体系的分解焓（当 p=0 GPa 时，参考相为 fcc-Ac 单质相、α-B_{12} 单质相和六方石墨相；当 p=100 GPa 和 p=200 GPa 时，参考相为 fcc-Ac 单质相、α-Ga 型 B 单质相和金刚石相）

Fig. 2　Decomposition enthalpy diagrams of AcB_xC_y (x=2, 3, 4 and y=4, 3, 2) system at different pressures (At 0 GPa, the reference phases are the fcc-Ac elemental phase, α-B_{12} elemental phase, and hexagonal graphite phase. At 100 and 200 GPa, the reference phases are the fcc-Ac elemental phase, α-Ga type B elemental phase, and diamond phase.)

随后开展了 AcB_3C_3、AcB_2C_4 和 AcB_4C_2 的晶格动力学稳定性研究。根据声子色散关系发现，AcB_2C_4 在 0～200 GPa 压强区间内的声子存在虚频，即 AcB_2C_4 在 0～200 GPa 压强区间内是动力学不稳定的。图 3 给出了压强 p=0 GPa 时 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的声子色散谱。从图 3 可以看出，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 在整个布里渊区内没有任何虚频，说明其可在常压下稳定存在，且可以通过实验合成。高压晶格动力学研究发现，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 仍保持了动力学稳定性。这一结果表明，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 在 0～200 GPa 压强范围内是晶格动力学稳定的。

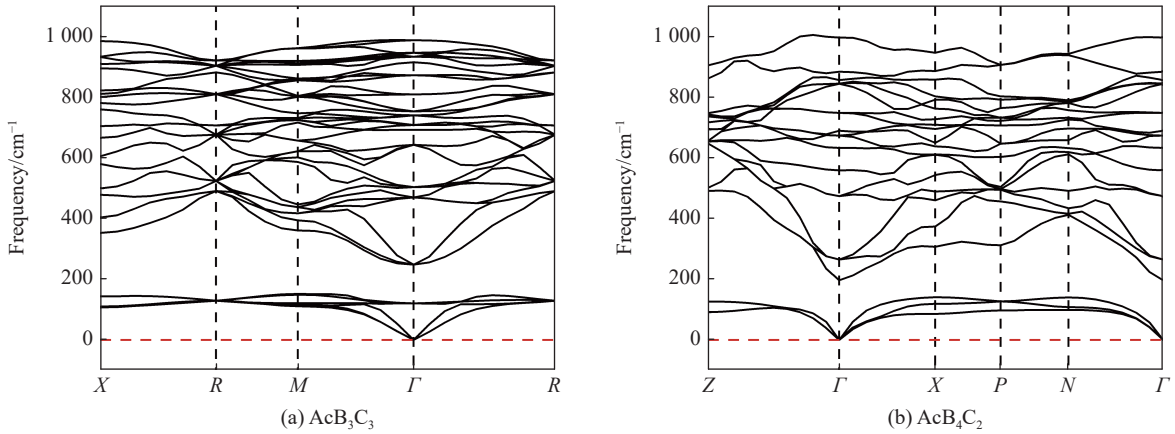


图 3　AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 在 0 GPa 压强下的声子色散谱

Fig. 3　Phonon dispersion spectra of AcB_3C_3 and AcB_4C_2 at 0 GPa

此外，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 结构中还存在共价特征较强的 B－C、B－B 和 C－C 键，对其力学性质开展进一步研究。表 1 给出了常压下 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的材料参数，其中：C_{ij} 为独立弹性常数，B 为体弹模量，G 为剪切模量，E 为杨氏模量，ν 为泊松比。根据立方晶系的力学稳定性判据

$$C_{44}>0,\quad C_{11}-C_{12}>0,\quad C_{11}+2C_{12}>0 \tag{1}$$

和四方晶系的力学稳定性判据

$$C_{44}>0,\quad C_{66}>0,\quad C_{11}-|C_{12}|>0,\quad C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2>0,\quad C_{66}(C_{11}-C_{12})-2C_{16}^2>0 \tag{2}$$

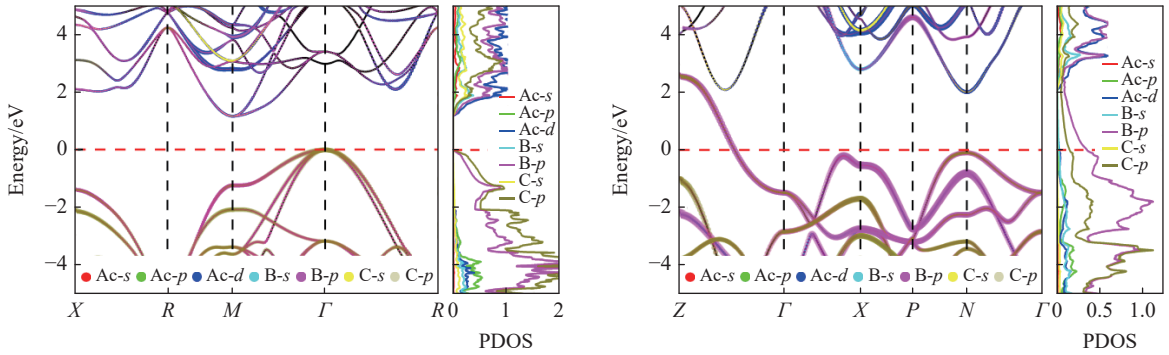
可知，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 都是弹性稳定的。通过对体系的硬度进行计算[47]，结果表明：立方 AcB_3C_3 笼型化合物的维氏硬度 H_v 为 43.82 GPa，其 B-C 之间形成强的共价键；四方 AcB_4C_2 笼型化合物的维氏硬度 H_v 为 39.75 GPa，具有强的 B－C 和 B－B 共价键。通常而言，维氏硬度 H_v 超过 40 GPa 的材料被称为超硬材料[48]。综上可知，AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 均是具有较高硬度和刚性的脆性材料。

表 1　常压下 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的物性参数

Table 1　Physical parameters of AcB_3C_3 and AcB_4C_2 at ambient pressure

System	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{16}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa
$Pm\bar{3}n$-AcB_3C_3	859.97	185.78				327.12
$I4/mmm$-AcB_4C_2	715.43	241.16	114.38	0	814.58	274.96
System	C_{66}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν	B/G
$Pm\bar{3}n$-AcB_3C_3		410.51	331.11	782.85	0.18	1.24
$I4/mmm$-AcB_4C_2	303.83	353.92	289.12	681.72	0.18	1.22

图 4 给出了压强 p=0 GPa 时 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的原子轨道投影电子能带和分立电子态密度，图 4 中纵轴 0 处的红色虚线表示费米能级，不同颜色代表不同原子轨道的贡献，其中每个圆圈的面积与相应轨道特征的权重成比例。从图 4(a) 可以看出，AcB_3C_3 笼型化合物是一个半导体，价带顶在 Γ 点，导带底在 M 点，属于间接带隙半导体，带隙约为 1.154 eV。从图 4(b) 可以看出，AcB_4C_2 笼型化合物的价带沿 Z-Γ 高对称方向穿过费米能级，呈金属性。AcB_4C_2 笼型化合物穿过费米能级的电子能带主要由玫红色电子能带和褐色电子能带贡献，表明在费米能级处主要由 B 原子的 p 轨道和 C 原子的 p 轨道贡献。从分立电子态密度图中也可看出，费米能级附近的电子态占据主要由 B 原子的 p 轨道和 C 原子的 p 轨道贡献，其中 B 原子的 p 电子态的贡献大于 C 原子的 p 电子态的贡献。右侧的分立电子态密度图与原子轨道投影电子能带图相一致。



(a) AcB_3C_3　　(b) AcB_4C_2

图 4　AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 在 0 GPa 下的原子轨道投影电子能带和分立电子态密度

Fig. 4　Atomic orbital projected electron band and discrete electron density of state of AcB_3C_3 and AcB_4C_2 at 0 GPa

为了进一步讨论费米能级处各原子轨道电子的贡献，图 5 给出了压强 p=0 GPa 时 Ac 原子的 6d 轨道、B 原子的 2p 轨道和 C 原子的 2p 轨道在 AcB_4C_2 的费米面上的投影权重（$w_{Ac\text{-}6d}$、$w_{B\text{-}2p}$、$w_{C\text{-}2p}$）分布。从图 5 可以看出，当压强 p=0 GPa 时，仅有 2 条电子能带穿过 AcB_4C_2 笼型化合物的费米能级，分别为 2 种朝向不同的不规则费米薄片。值得注意的是，在 AcB_4C_2 中，B 原子的 2p 轨道在费米面上的投影权重最大，为 C 原子 2p 轨道的投影权重的 2 倍。同时观察到，B 原子的 2p 轨道在费米面上的投影权重分布与 C 原子的 2p 轨道在费米面上的投影权重分布互补。这与分立电子态密度和原子轨道投影电子能带图的结论相一致。根据费米面的特征，可以看出它存在典型的 Fermi-nesting 特征，表明 AcB_4C_2 笼型化合物是潜在的超导体。

图 6 给出了压强 p=0 GPa 时 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 的三维局域电荷密度，其等能面设置为 0.85。通过观察发现，在 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 笼型化合物中，Ac 原子与 B 原子或 C 原子之间都没有表现出电荷局域态，Ac－B 键与 Ac－C 键呈离子键特性。在 AcB_3C_3 笼型化合物中，B 原子与 C 原子之间呈现出较强的电子局域化，说明 B-C 形成较强的共价键，表明 AcB_3C_3 笼型化合物的硼碳笼是由共价的 B－C 键组

成。与 AcB_3C_3 不同的是，在 AcB_4C_2 笼型化合物中，除了 B 原子与 C 原子之间，B 原子与 B 原子之间也呈现出电子局域化，说明 B-B 之间亦成共价键，表明 AcB_4C_2 笼型化合物的硼碳笼是由共价的 B－C 键和 B－B 键组成，这也进一步解释了 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 具有较大硬度的原因。

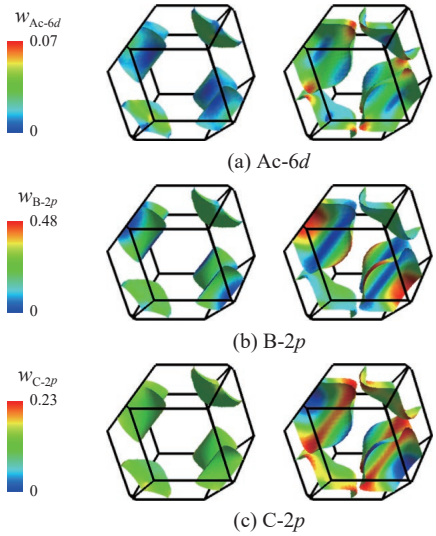


图 5　0 GPa 时 Ac-6*d* 轨道、B-2*p* 轨道和 C-2*p* 轨道在 AcB_4C_2 的费米面上的权重

Fig. 5　Weights of Ac-6*d* orbitals, B-2*p* orbitals, and C-2*p* orbitals on the Fermi surfaces of AcB_4C_2 at 0 GPa

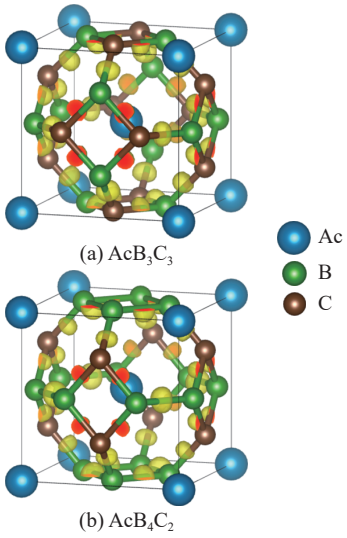


图 6　AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 在 0 GPa 下的三维局域电荷密度

Fig. 6　Three-dimensional electron localization function of AcB_3C_3 and AcB_4C_2 at 0 GPa

为了研究 AcB_4C_2 的超导特性，表 2 给出了不同压强下 AcB_4C_2 的声子频率的对数平均值$\langle\omega_{log}\rangle$、电子-声子相互作用耦合常数 λ、超导转变温度 T_c 和费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$。由表 2 可以看出，当压强为 0 GPa 时，AcB_4C_2 的声子频率的对数平均值$\langle\omega_{log}\rangle$为 747.309 K，电子-声子相互作用耦合常数 λ 为 0.358，费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$ 为 6.153 states/spin/Ry/Unit，利用 McMillan-Allen-Dynes 方程

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2}\exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \tag{3}$$

估算体系的超导转变温度 T_c 为 1.565 K，此时库仑相互作用势 μ^*=0.10。当 μ^*=0.13 时，T_c 为 0.52 K。随着压强增加，AcB_4C_2 的声子频率的对数平均值$\langle\omega_{log}\rangle$先逐渐增大，然后递减，最大$\langle\omega_{log}\rangle$为 896.673 K。而电子-声子相互作用耦合常数 λ、超导转变温度 T_c 和费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$ 均呈现先减小后增大的趋势，λ 最大值为 0.358，$N(E_F)$ 最大值为 6.557 states/(spin·Ry·Unit)。这一结果表明，AcB_4C_2 为超导体，最高 T_c 达到 1.565 K。

表 2　不同压强下 AcB_4C_2 的物性参数

Table 2　Physical parameters of of AcB_4C_2 at different pressures

Space group	p/GPa	$\langle\omega_{log}\rangle$/K	λ	T_c/K		$N(E_F)$/ [states/(spin·Ry·Unit)]
				μ^*=0.10	μ^*=0.13	
*I*4/*mmm*	0	747.309	0.358	1.565	0.520	6.153
	50	862.377	0.307	0.515	0.094	5.804
	100	895.107	0.302	0.455	0.076	5.872
	150	896.673	0.316	0.700	0.147	6.206
	200	883.648	0.341	1.304	0.372	6.557

为了进一步讨论压强对 AcB_4C_2 超导机制的影响，图 7(a) 给出了不同压强下 AcB_4C_2 的声子谱和各声子频率对电声耦合常数 λ 的贡献权重（圆面积）。结果表明，随着压强的增加，除了在高对称 *X-P-N* 方向低频的光学支声子发生软化外，AcB_4C_2 笼型化合物的声子频率均随着压强的增加而增大，声子频率从 0～1 050 cm^{-1}（0 GPa）增大到 0～1 650 cm^{-1}（200 GPa）。当压强 p=0 GPa 时，中频区域的光学声子对超导的贡献较大，而压强 p=200 GPa 时，转变为由低频声学支声子频率和低频光学支声子频率的共同贡献。图 7(b) 为压强 p= 0 GPa 时 AcB_4C_2 的声子谱、电声耦合常数 λ_{qv} 的声子线宽、Eliashberg 谱函数、电子-声子耦合常数 $\lambda(\omega)$ 和分立声子态密度。从图 7(b) 可以看出，声子频率对超导性的贡献主要分为 2 个部分，即主要由较重的锕原子贡献的较低频率的声子模式（0～141 cm^{-1}）以及主要由硼原子和碳原子主导的中高频声子模式（197～1 005 cm^{-1}）。由红色圆环的面积可以看出，当压强 p=0 GPa 时，声子频率的中频区域对 AcB_4C_2 的 λ 有更大的贡献，而低频区域和高频区域的声子频率对 λ 的贡献相对较小。AcB_4C_2 中贡献最大的声子频率主要在 *Γ-X-P* 高对称方向，主要来自 B-C 框架中的 B 原子的贡献。

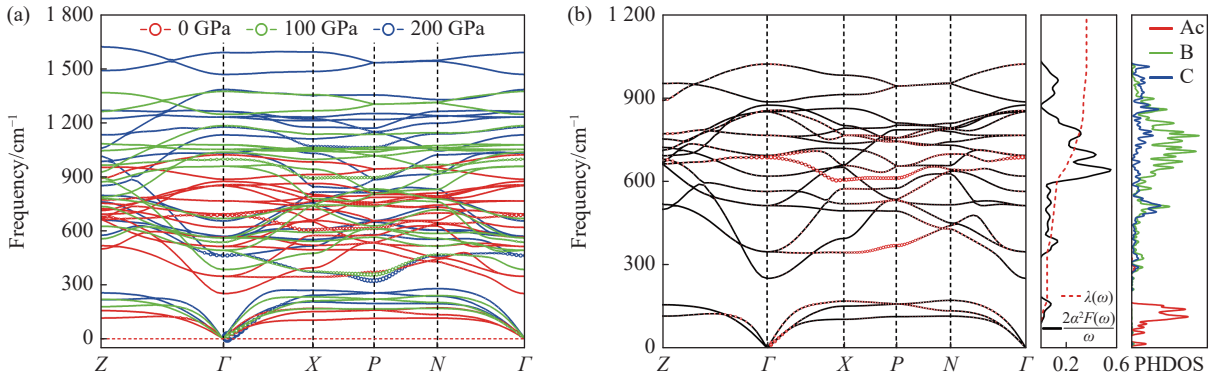


图 7　(a) 不同压强下 AcB_4C_2 的声子频率对电声耦合参数 λ 的贡献，(b) p=0 GPa 时 AcB_4C_2 的超导特性

Fig. 7　(a) Contribution of phonon frequencies of AcB_4C_2 to electroacoustic coupling parameters λ at different pressures, (b) superconducting properties of AcB_4C_2 at 0 GPa

针对硼碳化物超导机制的研究指出，碱金属、碱土金属原位替代的 B-C 笼型化合物为空穴型导体，在该体系中发现的 SrB_3C_3（43 K）[27]、$Rb_{0.5}Sr_{0.5}B_3C_3$（75 K）[33]、SrB_4C_2（19.2 K）[34]、LiB_4C_8（43.6～148.7 K）[49]、$La_2(BN)_6$（118.29 K）[50]、$La(BN)_5$（69.2 K）[51] 具有相对高的超导转变温度，其超导电性主要由 B-C/N 笼型框架的声子调制引起。采用 Ac 原子替代 Sr 原子开展改变 B-C 化学配比的 AcB_xC_y（x=2, 3, 4; y=4, 3, 2）体系研究，发现将 Ac 元素引入 AcB_xC_y 体系后，AcB_xC_y 仍然属于空穴型导体，但是由于 Ac^{3+}提供 B-C 笼子的电子数高于 Sr^{2+}，使得 AcB_xC_y 体系的空穴型导电能力减弱，这可能是导致 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 分别表现为半导体特性和弱超导电性的原因。基于这一研究结果，本课题组选择化学价态更高的金属原子进行原位替代，使得体系从空穴型导体转变为电子型导体，可能会提高体系的超导电性，相关研究已经取得了一定的验证性结果，为今后该类超导体的探索提供了一个可能的研究思路。

3　结　论

系统地研究了基于 XB_3C_3、XB_2C_4、XB_4C_2 笼型结构的 AcB_3C_3、AcB_2C_4、AcB_4C_2 笼型化合物的晶体结构、晶格动力学、力学性质、电子性质以及超导特性，得到以下主要结论。

(1) AcB_2C_4 在 0～200 GPa 压强区间内晶格动力学不稳定，而 AcB_3C_3 和 AcB_4C_2 可以稳定存在，同时也是弹性稳定的、具有较高硬度和刚性的脆性材料。

(2) 电子性质研究表明，AcB_3C_3 在 0 GPa 时是带隙约为 1.154 eV 的间接带隙半导体，而 AcB_4C_2 在 0 GPa 时有能带穿过费米能级，呈金属性。

(3) AcB_4C_2 在费米能级处的电子态占据主要由 B 原子的 p 轨道和 C 原子的 p 轨道贡献，B 原子的 2p 轨道在费米面上的投影权重约为 C 原子 2p 轨道投影权重的 2 倍。

(4) AcB_4C_2 笼型化合物是一个常压超导体，超导转变温度 T_c 达到 1.565 K，主要来自中频区域的 B 原子和 C 原子的贡献。

本工作可为后期研究具有笼形结构的硼碳化合物的超导电性提供参考。

参考文献：

[1] 赵文迪, 段德芳, 崔田. 高压下氢基高温超导体研究的新进展 [J]. 高压物理学报, 2021, 35(2): 020101.
ZHAO W D, DUAN D F, CUI T. New developments of hydrogen-based high-temperature superconductors under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(2): 020101.

[2] SHIPLEY A M, HUTCHEON M J, NEEDS R J, et al. High-throughput discovery of high-temperature conventional superconductors [J]. Physical Review B, 2021, 104(5): 054501.

[3] SONG P, HOU Z F, HONGO K, et al. (La, Th)H_{10}: the potential high-T_c superconductors stabilized thermodynamically below 200 GPa [EB/OL]. arXiv: 2210.06371. (2022-10-18)[2023-10-24]. https://arxiv.org/abs/2210.06371.

[4] HAI Y L, LU N, TIAN H L, et al. Cage structure and near room-temperature superconductivity in TbH_n (n=1–12) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(6): 3640–3649.

[5] KRUGLOV I A, SEMENOK D V, SONG H, et al. Superconductivity of LaH_{10} and LaH_{16} polyhydrides [J]. Physical Review B, 2020, 101(2): 024508.

[6] PAPACONSTANTOPOULOS D A, MEHL M J, CHANG P H. High-temperature superconductivity in LaH_{10} [J]. Physical Review B, 2020, 101(6): 060506(R).

[7] CUI H J, LI M L, ZHENG F W, et al. Superconductivity in Th-H and Pu-H compounds under high-pressure conditions: a first-principles study [J]. Physica Status Solidi (B), 2023, 260(2): 2200452.

[8] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528–531.

[9] FENG Y J, JIANG M J, DING H B, et al. High-temperature superconductivity in H_3S up to 253 K at a pressure of 140 GPa by doping holes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(48): 20702–20709.

[10] KONG P P, MINKOV V S, KUZOVNIKOV M A, et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 5075.

[11] TSUPPAYAKORN-AEK P, PINSOOK U, LUO W, et al. Superconductivity of superhydride CeH_{10} under high pressure [J]. Materials Research Express, 2020, 7(8): 086001.

[12] SEMENOK D V, KVASHNIN A G, KRUGLOV I A, et al. Actinium hydrides AcH_{10}, AcH_{12}, and AcH_{16} as high-temperature conventional superconductors [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(8): 1920–1926.

[13] TROYAN I A, SEMENOK D V, KVASHNIN A G, et al. Anomalous high-temperature superconductivity in YH_6 [J]. Advanced Materials, 2021, 33(15): 2006832.

[14] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525(7567): 73–76.

[15] JEON H, WANG C Z, LIU S Y, et al. Electron-phonon coupling and superconductivity in an alkaline earth hydride CaH_6 at high pressures [J]. New Journal of Physics, 2022, 24(8): 083048.

[16] LI Y W, HAO J, LIU H Y, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(17): 174712–174718.

[17] DUAN D F, LIU Y X, TIAN F B, et al. Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-T_c superconductivity [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6968.

[18] WANG H, TSE J S, TANAKA K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(17): 6463–6466.

[19] PENG F, SUN Y, PICKARD C J, et al. Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity [J]. Physical Review Letters, 2017, 119(10): 107001.

[20] MA J Y, KUANG J L, CUI W W, et al. Metal-element-incorporation induced superconducting hydrogen clathrate structure at high pressure [J]. Chinese Physics Letters, 2021, 38(2): 027401.

[21] YAN X Z, ZHANG Z L, CHEN Y M, et al. Prediction of superconductivity in clathrate er hydrides under high pressure [J]. Crystals, 2023, 13(5): 792.

[22] ZHONG X, SUN Y, IITAKA T, et al. Prediction of above-room-temperature superconductivity in lanthanide/actinide extreme superhydrides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(29): 13394–13400.

[23] ZHU X, FENG S Q, LU G, et al. High T_c superconductivity and substructure of Bi-Sr-Ca-Cu-O system [J]. Modern Physics Letters B, 1988, 2(2): 563–569.

[24] LIU X H, HUANG X W, SONG P, et al. Strong electron-phonon coupling superconductivity in compressed α-MoB_2 induced by double van hove singularities [J]. Physical Review B, 2022, 106(6): 064507.

[25] BAZHIROV T, SAKAI Y, SAITO S, et al. Electron-phonon coupling and superconductivity in Li-intercalated layered borocarbide compounds [J]. Physical Review B, 2014, 89(4): 045136.

[26] QUAN Y D, PICKETT W E. $Li_{2x}BC_3$: prediction of a second MgB_2-class high-temperature superconductor [J]. Physical Review B, 2020, 102(14): 144504.

[27] ZHU L, LIU H Y, SOMAYAZULU M, et al. Superconductivity in SrB_3C_3 clathrate [J]. Physical Review Research, 2023, 5(1): 013012.

[28] ZHU L, BORSTAD G M, LIU H Y, et al. Carbon-boron clathrates as a new class of sp^3-bonded framework materials [J]. Science Advances, 2020, 6(2): 8361–8366.

[29] WANG J N, YAN X W, GAO M. High-temperature superconductivity in SrB_3C_3 and BaB_3C_3 predicted from first-principles anisotropic migdal-eliashberg theory [J]. Physical Review B, 2021, 103(14): 144515.

[30] DI CATALDO S, QULAGHASI S, BACHELET G B, et al. High-T_c superconductivity in doped boron-carbon clathrates [J]. Physical Review B, 2022, 105(6): 064516.

[31] GENG N S, HILLEKE K P, ZHU L, et al. Conventional high-temperature superconductivity in metallic, covalently bonded, binary-guest C-B clathrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(3): 1696–1706.

[32] GAI T T, GUO P J, YANG H C, et al. Van Hove singularity induced phonon-mediated superconductivity above 77 K in hole-doped SrB_3C_3 [J]. Physical Review B, 2022, 105(22): 224514.

[33] ZHANG P Y, LI X, YANG X, et al. Path to high T_c superconductivity via Rb substitution of guest metal atoms in SrB_3C_3 clathrate [J]. Physical Review B, 2022, 105(9): 094503.

[34] CUI Z, ZHANG X H, SUN Y H, et al. Prediction of novel boron-carbon based clathrates [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(27): 16884–16890.

[35] STROBEL T A, ZHU L, GUŃKA P A, et al. A lanthanum-filled carbon-boron clathrate [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(6): 2877–2881.

[36] ZHU L, STROBEL T A, COHEN R E. Prediction of an extended ferroelectric clathrate [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(12): 127601.

[37] ORIO M, PANTAZIS D A, NEESE F. Density functional theory [J]. Photosynthesis Research, 2009, 102(2/3): 443–453.

[38] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133–A1138.

[39] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.

[40] ROSTGAARD C. The projector augmented-wave method [EB/OL]. arXiv: 0910.1921. (2009-10-12)[2024-10-24]. https://arxiv.org/abs/0910.1921.

[41] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758–1775.

[42] MARGINE E R, GIUSTINO F. Anisotropic migdal-eliashberg theory using wannier functions [J]. Physical Review B, 2013, 87(2): 024505.

[43] GHORAI A. Calculation of parameters of the Ashcroft and Heine-Abarenkov model potential for fcc actinium [J]. Philosophical Magazine Letters, 2021, 101(7): 287–292.

[44] OGANOV A R, CHEN J H, GATTI C, et al. Ionic high-pressure form of elemental boron [J]. Nature, 2009, 457(7231): 863–867.

[45] 陈蔚然. 石墨的晶体结构 [J]. 炭素技术, 1990(4): 39–40.
CHEN W R. Crystal structure of graphite [J]. Carbon Techniques, 1990(4): 39–40.

［46］LYNCH R W, DRICKAMER H G. Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride [J]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 44(1): 181–184.

［47］TIAN Y J, XU B, ZHAO Z S. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93–106.

［48］LI K Y, WANG X T, ZHANG F F, et al. Electronegativity identification of novel superhard materials [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(23): 235504.

［49］刘然. 二维 Li 插层硼碳化合物中高温超导电性的第一性原理研究 [D]. 济南: 山东师范大学, 2023: 36–44.
LIU R. First principles study of high-temperature superconductivity in two-dimensional Li-intercalated boron-carbon compounds [D]. Ji'nan: Shandong Normal University, 2023: 36–44.

［50］HAI Y L, TIAN H L, JIANG M J, et al. Improving T_c in sodalite-like boron-nitrogen compound $M_2(BN)_6$ [J]. Materials Today Physics, 2022, 25: 100699.

［51］DING H B, FENG Y J, JIANG M J, et al. Ambient-pressure high-T_c superconductivity in doped boron-nitrogen clathrates $La(BN)_5$ and $Y(BN)_5$ [J]. Physical Review B, 2022, 106(10): 104508.

Superconductivity in Novel Actinide Filled Boron Carbon Clathrates

ZHANG Wangying[1], LIU Chaoting[1], CHEN Rui[1], JIANG Chengao[1], LI Peifang[2], YAN Yan[1]

（1. *College of Science*, *Changchun University*, *Changchun* 130022, *Jilin*, *China*;
2. *College of Mathematics and Physics*, *Inner Mongolia Minzu University*, *Tongliao* 028043, *Inner Mongolia*, *China*）

Abstract: Recently, a large number of theoretical and experimental studies have reported the emergence of a new sp^3 clathrate XB_3C_3, where X represents different metal doping elements. The potential high-temperature superconducting materials have been discovered. New-typical cage material with both strong covalent and superconducting properties has important scientific research significance. In recent years, Ac discovered as the first element of the actinide series, AcH_{10} has a superconducting transition temperature (T_c) of 251 K, making it a potential room temperature superconductor. Therefore, in this article, first principles density functional theory is used to explore the crystal structure, lattice dynamics, electronic properties, and superconducting properties of AcB_3C_3, AcB_2C_4, and AcB_4C_2 doped with Ac elements based on the cage structures of XB_3C_3, XB_2C_4, and XB_4C_2. Research has found that AcB_2C_4 is difficult to synthesize within the 0–200 GPa range, and AcB_3C_3 exhibits an indirect bandgap semiconductor with a bandgap width of approximately 1.154 eV at atmospheric pressure. Based on the mechanical stability criterion, it can be inferred that AcB_3C_3 and AcB_4C_2 are brittle materials with high hardness and stiffness that are elastically stable. At the same time, AcB_4C_2 exhibits superconducting properties at ambient pressure, with T_c reaching 1.565 K. It has been observed that as pressure increases, the T_c value exhibits a trend of initially decreasing and then increasing. The superconducting mechanism is mainly influenced by intermediate-frequencies phonons, which then shift to the combination of low-frequencies and intermediate-frequencies phonons. This study provides guidance for the experimental synthesis of cage type compound superconducting materials and provides new ideas for exploring superconducting materials with high superconducting transition temperature.

Keywords: clathrates; first principles; superconductivity; superconducting transition temperature