DOI: 10.11858/gywlxb.20230742

高压下二元富氢超导体的实验研究进展

郭鉴宁[1], 王煜龙[1], 朱程程[1], 黄晓丽[1], 崔 田[1,2]

（1. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012;
2. 宁波大学物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211）

摘要: 自从 1911 年著名物理学家 Onnes 发现超导电性以来, 人们不断努力提高超导转变温度, 室温超导体是人类追逐的百年梦想。在近百年的研究历程中, 铜基超导体、铁基超导体及麦克米兰极限 MgB_2 超导体的发现不断刷新了人们对超导领域的认知, 也增强了人们进一步提高超导转变温度和挖掘高温超导机制的信心。最近, 理论预测并被实验验证的新型富氢化合物显示了高温乃至室温超导电性的巨大潜力, 成为室温超导体的最佳候选体系之一。值得注意的是, 高压下硫氢化物和镧氢化物均具有超过 200 K 的超导转变温度, 引领了富氢化合物的研究热潮, 涌现了一些重要的理论和实验成果。本文聚焦于目前富氢化合物超导体的实验研究进展, 从不同氢结构单元及氢成键特征的角度总结和归纳新型富氢化合物的晶体结构性质及超导性能。主要介绍了 5 种在实验上成功获得的富氢化合物超导体: 间隙型、离子型、共价型、笼型及分子型。通过对比分析不同类型的富氢化合物超导体, 总结出一些影响超导转变温度的普适规律, 并提出目前实验上亟待解决的问题和未来主攻的实验方向。

关键词: 高压超导; 富氢化合物; 金刚石对顶砧; 共价型氢化物; 笼型氢化物; 分子型氢化物

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

1911 年, 荷兰物理学家 Onnes[1] 首次发现汞在温度降至 4.2 K 以下时电阻突然降为零, 并将这种现象称为超导, 将电阻突然降低的温度称为超导转变温度。1933 年, Meissner 和 Ochsenfeld 发现, 超导体除了具有零电阻的性质外, 还会对磁场产生排斥现象, 即迈斯纳效应。自超导发现以来, 其优秀的性质吸引着国内外众多科研工作者, 但是极低的转变温度限制了它的应用, 因此寻找具有更高转变温度的超导体成为物理和材料科学的重要科学课题之一。纵观超导材料发展的历史, 主要有几个大类: 金属单质、合金、铜基超导体、铁基超导体、重费米子超导体及有机超导体等。金属单质与合金作为传统超导体, 一般只有在极低温度下才会表现出超导特性, 具有较好的力学性能, 可以完全排出磁场、零电阻等性质, 在电输运、粒子加速器等方面均有广泛的应用。与传统超导体相比, 铜基超导体具有更高的超导转变温度, 在高压条件下, $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ 具有高达 164 K 的超导转变温度[2]。铁基超导体在电子结构、晶格构型等方面与铜基超导体十分接近, 并且具有多带超导体的特征, 这也是其具有较高超导转变温度的原因之一。重费米子体系是指载流子在低温下表现出极大有效质量的一类固体材料体系。作为典型的强关联电子系统, 其超导通常在铁磁、反铁磁、电四极矩等低温有序态边界附近产生, 与量子临界涨落有着密切的关系。同样作为非传统超导体的有机超导体大多为低维样品, 其超导相图与铜基超导体、铁基超导体、重费米子超导体均十分相似, 其独特的超导性质也为我们提供了一条研

* **收稿日期:** 2023-09-27; **修回日期:** 2024-01-17

基金项目: 国家自然科学基金（11974133, 52072188）; 国家重点研发计划（2022YFA1405500）; 长江学者和高校创新研究团队计划（IRT_15R23）; 浙江省科技创新团队（2021R01004）

作者简介: 郭鉴宁（1998—）, 男, 博士研究生, 主要从事高压下富氢化物超导材料的实验研究. E-mail: guojn22@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 黄晓丽（1986—）, 女, 博士, 教授, 主要从事高压下富氢化物超导材料的实验研究. E-mail: huangxiaoli@jlu.edu.cn

究低维超导材料中电子与电子以及电子与声子相互作用的途径。对新型超导材料的不断发现和研究，不仅促进了角分辨光电子能谱等实验技术的蓬勃发展，还促进了超导理论和机制的持续探索。

超导现象是宏观量子效应。20 世纪初期，爱因斯坦、玻尔、海森堡、费曼等顶级理论物理学家都试图从量子力学的基础上理解超导电性，但最终并没有获得成功。直到 1957 年，Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 提出了解释传统超导体的微观机制，即 BCS 理论[3]。BCS 理论的基本核心是，自旋和动量相反的 2 个电子通过交换虚声子进而形成库珀对，由于 2 个电子的动量相反，故当一个电子发生能量损失时，另一个电子得到能量，库珀对总能量不变，即不会产生能量损失。根据 BCS 理论，超导转变温度 $T_c=0.85\Theta_D e^{-1/N(0)V}$，其中：$\Theta_D$ 为德拜温度，$N(0)$ 为费米面附近的电子态密度，V 为有效电声子吸引相互作用。

氢作为质量最轻的物质，具有高德拜温度，因此预测金属氢是一种高温超导体[4]。理论计算表明，氢在接近 500 GPa 压力下具有 356 K 的超导转变温度[5]。在常压条件下，氢以气体分子的形态存在，在大约 14 K 的低温条件下固化为分子相的固体氢，是一种宽带隙绝缘体。高压是实现金属氢的重要途径之一，但是经过 80 多年的不懈努力，人们仍然无法突破针对固体氢的静高压加载实验极限（500 GPa 以上），至今没有观察到原子相金属氢的确切证据，这被称为物质科学领域的“圣杯”。2004 年，Ashcroft[6] 提出了化学预压缩的概念，通过在氢体系中引入另一元素，降低体系出现金属化和超导转变的压力，富氢化物也因此被认为具有成为高温超导体的潜力。后续对富氢化物的实验研究也进一步验证了这一观点。2014 年，共价富氢化物 H_3S 首先被预测在高压下超导转变温度可以达到 200 K[7]，随后经过众多实验物理学家的探索，发现在 155 GPa 的压力下 H_3S 的 T_c=203 K[8–9]。共价 H_3S 的成功合成极大鼓舞了科研工作者探索高温超导富氢化物的信心。此后，YH_6、YH_9、YH_{10}、LaH_{10}、CeH_{10} 等稀土笼型富氢化物也被预测为潜在的室温超导体[10–11]。Drozdov 等[12] 通过实验成功合成了 $Fm\bar{3}m$-LaH_{10}，并通过原位高压电输运测量确定 $Fm\bar{3}m$-LaH_{10} 在 170 GPa 压力下具有 250 K 的超导转变温度，再度刷新了超导转变温度的纪录。在随后对同为镧系元素的铈氢化物的探索中发现，在低于 100 GPa 条件下，$Fm\bar{3}m$-CeH_{10} 具有 115 K 的超导转变温度，与相同对称性的 LaH_{10} 相比，合成压力降低了超过 50 GPa，率先在 100 GPa 以下发现了超导转变温度超过百开尔文、类金属氢子晶格的超氢化物[13]。随着高压富氢化物的超导转变温度逐渐向室温逼近，国内外众多课题组对其展开了更为深入的探索，一系列高温超导富氢化物被成功合成，如 CaH_6、YH_6、YH_9 和 ThH_{10} 等[14–17]，如图 1 所示[1, 2, 8, 12, 18–20]。综上所述，新型富氢化合物特别是以 H_3S 为代表的共价型氢化物和以 LaH_{10} 为代表的笼型结构都呈现了高温超导的巨大潜力，但是这些新型富氢化物离室温超导还有一步之遥。最近，美国 Dias 教授团队在实验中分别发现了 C-S-H 体系和 Lu-N-H 体系在高压下具有室温超导电性，遗憾的是，这两项工作均受到质疑。提高超导转变温度一直以来都是超导体研究的首要任务之一，在富氢化合物中发现近室温乃至室温超导体仍然是亟待实现的科学目标。

1　主要实验研究方法

1.1　高压实验样品装载

在高压条件下，原子间距离的改变会导致电子能带结构发生变化，致使凝聚态物质形成在常压下无法稳定的亚稳相，从而展现出一系列新奇的物理特性。目前，一系列实现高温超导的氢化物均是在高压条件下合成的。如图 2 所示[21]，研究人员常使用的高压实验装置为金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC），最高可以承受 6000 K 高温和超过 300 GPa 压力，后续改进的金刚石压砧甚至可以承受超过 1 TPa 的压力。采用激光打孔技术在经过金刚石预压的绝缘金属垫片上面打孔作为样品腔，填入氢源与非氢样品，且保证样品与电极充分接触，以进行后续的样品合成和测量。

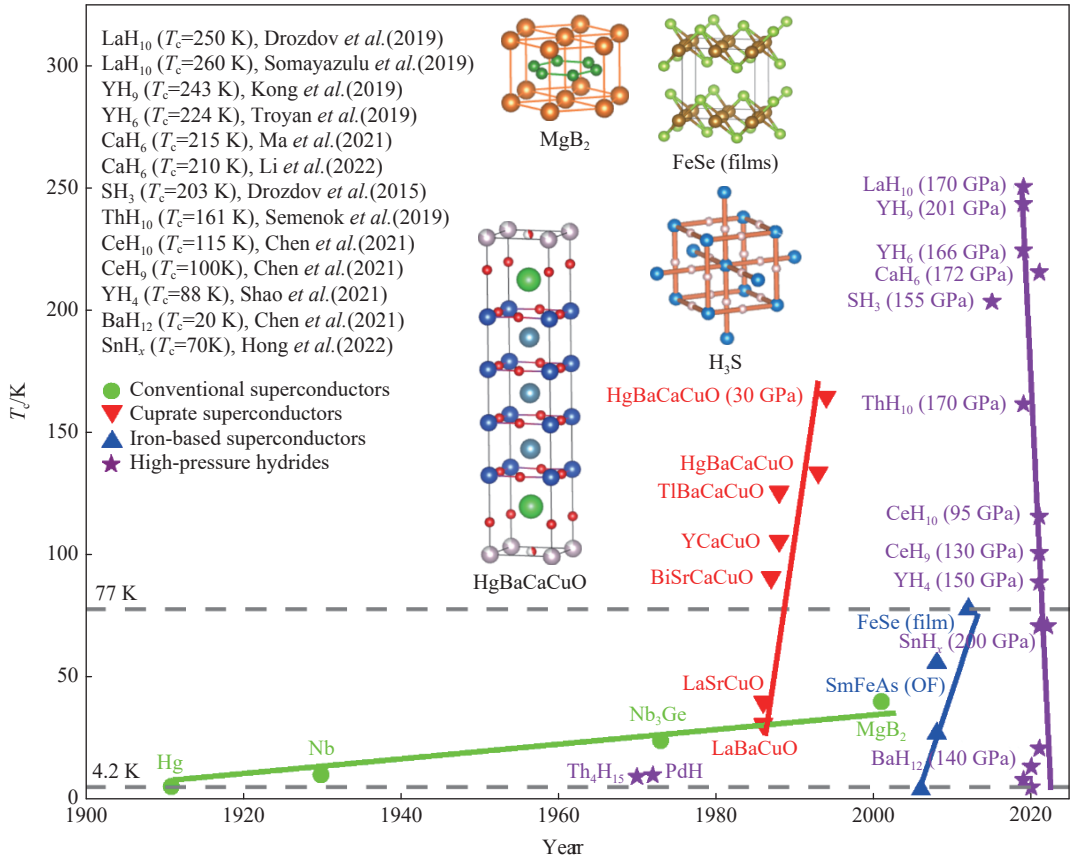


图 1　典型超导体发表时间和超导转变温度[1, 2, 8, 12, 18–20]

Fig. 1　Emergence time and corresponding critical superconducting temperature of typical superconductors[1, 2, 8, 12, 18–20]

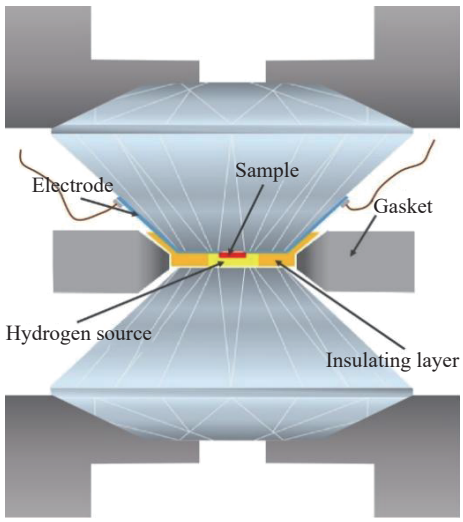


图 2　DAC 结构示意图[21]

Fig. 2　Schematic diagram of DAC[21]

1.2　X 射线衍射实验：确定晶体结构及化学配比

同步辐射 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）是目前唯一用于确定 100 GPa 以上富氢化合物晶体结构的方法。但是，在超高压下，受金刚石压砧的强烈散射及样品尺寸极小等因素影响，轻质元素原子，特别是具有最小原子量的氢原子的探测非常困难。因此，在富氢化合物晶体结构和化学配比的研究中，氢原子位置的确定是极为重要的一环。目前，氢原子的确定是通过对比实验与理论状态方程确

定的。首先，通过同步辐射 XRD 数据给出非氢元素晶格的相变及对称性，并与理论预测结果进行匹配；然后，根据已有 XRD 数据所提供的晶胞体积变化与非氢元素的状态方程，对氢原子的含量进行估算，并与理论预测结果进行对比，从而确认氢原子位置；最后，通过理论计算的焓差、晶胞体积随压力的变化以及相稳定性等结果，确定高压富氢化物的晶体结构和化学计量[22]。

1.3　原位高压电学测量

研究氢化物的超导电性时，原位高压电输运测量是必不可少的。在高压条件下，样品一般具有较小的电阻，因此，接触电阻会对样品的电输运测量造成极大的影响。此外，为获得电输运测量信号，需要确保合成的样品与电极充分接触。高温高压合成样品的均匀性以及不规则形状均会对实验结果产生影响。为解决以上困难，通常采用四电极法进行原位高压电学测量，而电极的铺设是其中非常关键的环节。目前，有 3 种常见的电极铺设方法。第 1 种是聚焦离子束沉积法，利用镓离子束携带铂离子在金刚石表面沉积电极[23]。该方法的优点是可以控制沉积电极的厚度，附着力比较好，适合小砧面，缺点是价格昂贵。第 2 种是光刻电极法，如图 3 所示，首先采用磁控溅射将金属镀在金刚石上，然后利用掩模版在金刚石砧面形成欧姆接触的电极。其优点是成本低，缺点是光刻流程复杂。第 3 种方法是手工铺设电极，直接将金属电极与样品接触。该方法的优点是操作流程简单，电极连接更牢固，缺点是随着金刚石砧面的减小，操作难度逐渐增大。

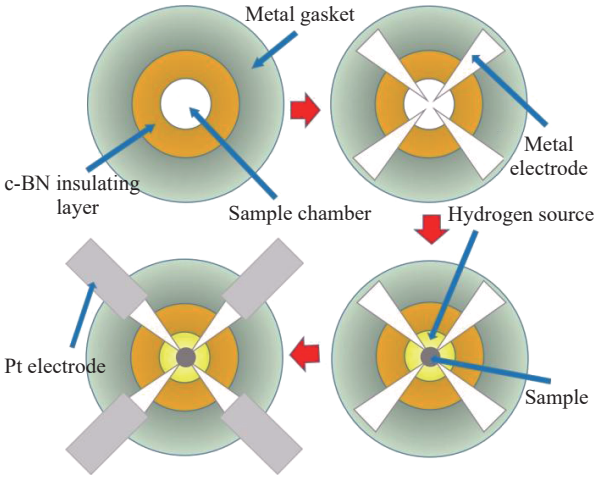


图 3　高压电学实验中 4 个电极的制备流程

Fig. 3　Preparation process for four electrodes under high-pressure

1.4　原位高压迈斯纳效应

除了零电阻之外，超导体还具有迈斯纳效应特征，如图 4 所示。利用 DAC 装置在超过 100 GPa 压力下制备的富氢化合物样品尺寸通常小于 0.05 mm×0.05 mm×0.01 mm。在这种情况下开展原位高压磁测量，样品产生的磁信号非常微弱，加之来自压机及垫片等方面的干扰，实验上获得的磁信号的信噪比极低。因此，开展超高压下富氢化合物的原位磁化率实验研究极具挑战性，是目前国际公认的难题。目前，已报道的关于富氢化合物迈斯纳效应实验研究的工作屈指可数。例如，Drozdov 等[8] 使用超导量子干涉仪（SQUID）在 155 GPa 压力下成功探测到了 H_3S 样品的迈斯纳效应。Huang 等[9] 利用交流磁化率技术在高压下验证了 H_3S 的超导性。近年来，Eremets 课题组[24] 对之前 H_3S 的测量技术进行了改进，并对 2 个高温超导氢化物 H_3S 和 LaH_{10} 进行了磁化测量，结果表明，这 2 种氢化物均为第二类超导体。最近，该课题组使用 SQUID探测了 H_3S 和 LaH_{10} 在场冷却和零场冷却条件下样品产生的俘获磁通量行为，对其超导电性进行了进一步验证[25]。

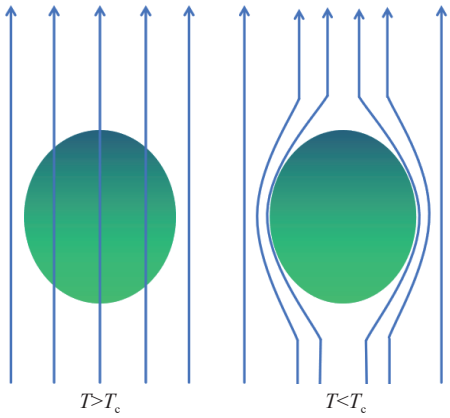


图 4　迈斯纳效应

Fig. 4　Meissner effect

根据法拉第定律，当一个样品处于交变磁场中时，交变磁场只能穿透样品表层，并且穿透深度随着

样品电阻的减小而减小。超导体的电阻为零，其穿透深度也为零，即为一个完全抗磁体，相对磁导率为−1。所以，当温度下降至超导体的转变温度时，会观察到交流磁化率的实部将会出现 0 到−1 的突变。目前，高压下样品交流磁化率实部的测量方式主要有 2 种，分别是互感测量法和低频磁场调制法[26]。其中，互感测量法是通过互感线圈直接对样品的交流磁化率随温度的变化进行测量。然而由于样品体积很小，其信号极易淹没于背底噪声中，因此，通常会在激励线圈中增加一个与感应线圈串联反接的补偿线圈，从而抵消感应线圈中产生的感应电动势，降低噪声带来的影响。低频磁场调制法则是利用当外加磁场大于临界磁场时样品的超导态会被破坏这一原理，使用低频调制磁场来降低背景噪声。

2　间隙型氢化物

间隙型氢化物中的氢元素一般以原子形式占据金属晶格的间隙位置（如八面体中心位点或四面体中心位点）。Mg、Pd 以及 $LaNi_5$、Mg_2Ni 等金属单质及合金可以在一定外界条件下使 H_2 分子解离成原子并插入晶格缝隙中，发生化学反应形成间隙氢化物。由于其储氢与释放氢气的过程比较直观，所以间隙型氢化物也可以作为储氢材料或催化材料。其中，钯作为一种高效储氢材料，其氢化物在极低温度下表现出超导电性。为了探索 PdH_x 的结构，Worsham 等[27] 通过中子散射技术对钯氢化物进行探索，发现 H 原子位于钯晶格的八面体位置。目前，钯氢化物的合成方式主要有 3 种[28]，即高压气体加载法、电化学方法以及离子注入法。Schirber 等[29] 将 H_2 和 D_2 引至 Pd 样品处，并在室温下加压至 0.5 GPa，之后将样品缓慢冷却至 77 K，以提高 Pd 金属中 H 的含量。通过电阻测量发现，PdH 和 PdD 分别具有 8 和 10 K 的超导转变温度。Hemmes 等[30] 使用 DAC 将样品加压至 4 GPa，合成了类似的产物。Skoskiewiczk[31] 则通过电解 H_2SO_4 将产生的 H_2 加载至 Pd 金属中，其使用的电流密度为 50～150 mA/cm^2。然而，在对样品进行电学测量的过程中，难以避免 H_2 从 Pd 中溢出，导致样品中 H_2 的分布不均匀，超导转变变宽。Stritzker 等[32] 在 4 K 温度下将 H_2^+ 注入 Pd 中，穿透深度约为 1 μm。离子注射方式存在一定的缺点：首先，样品中注入的离子浓度并不均匀；其次，离子注入会导致样品损坏，离子在与样品碰撞的过程中会导致原子位移，从而产生空隙，这些都会导致较宽的超导转变。随着实验技术的发展，Tripodi 等[33] 发现了钯氢化物新的超导相，具有 51.6 K 的超导转变温度，在 77 K 的温度下具有大于 6.1×10^4 A/cm^2 的临界电流密度。PdH_x 还具有奇异的负同位素效应，当将 H 替换成更重的 D 后，样品转变温度提升。这种奇异的性质吸引了众多研究者的注意[34−38]，对这一现象的解释主要归因于氢原子的非谐性。

金属 Pt 和 Pd 具有相同的电子能带结构，理论预测发现，Pt 和 H_2 在高于 21.5 GPa 的压力下会合成 PtH，并在 70～80 GPa 时转变为六方密排（hexagonal close-packed, hcp）或面心立方（face-centered cubic, fcc）结构，其中面心立方结构的 PtH 具有最高 25 K 的转变温度[39]。后续的铂氢化物实验研究中，Scheler 等[40] 利用高压技术将 Pt 单质和氢气加压至 27 GPa，反应合成 PtH-Ⅰ（$P\bar{3}21$）和 PtH-Ⅱ（$P6_3/mmc$），并且 PtH-Ⅰ和 PtH-Ⅱ在 42 GPa 下可以共存。当压力进一步升高时，合成的样品中只存在 PtH-Ⅱ。PtH-Ⅱ相属于六角密堆积结构，并且理论预测 PtH-Ⅱ在 90 GPa 时的超导转变温度为 12 K。为继续验证 PtH 体系的超导电性，Matsuoka 等[41] 利用激光加热技术，将 Pt 箔与氨硼烷在 30 GPa 下加热至 1 000 K 合成了 PtH-Ⅱ，在 35 GPa 下测量了合成样品的电阻与温度的关系，发现样品在 7 K 时发生了超导。当外加磁场为 0.1 T 时，电阻下降斜率突变，超导转变温度变为 3.5 K；外加磁场增加到 0.5 T 时，电阻的下降趋势在 2.8 K 消失。由于超导转变温度 T_c 会随着外部磁场的增加而向低温转移，说明 PtH-Ⅱ中存在超导性质。

3　离子型氢化物

Ashcroft 认为在纯氢体系中引入非氢元素可以实现化学预压作用，从而降低实现超导的压力。由于引入非氢元素后化学性质不同，且非氢元素与氢形成的价键也有所区别，一般来说根据氢与非氢元素的成键可以将这些氢化物分为共价型氢化物和离子型氢化物。离子型氢化物中，非氢元素与氢之间成离子键，存在电荷转移。与共价型氢化物相比，离子型氢化物的种类更加繁多，为探索高温超导富氢

化物提供了更多选择。对于离子型富氢化物的超导电性，部分研究者将目光聚集在第Ⅳ主族元素（C、Si、Ge、Sn），并在实验上成功观测到了 Si-H 和 Sn-H 体系的超导现象。首先，通过第一性原理计算预测了 SiH_4 在高压下可能存在的结构和稳定性。在 0～40 GPa 压力范围内，SiH_4 会分解为单质硅和氢；在 40 GPa 以上，SiH_4 具有 $I4_1/a$ 和 $C2/c$ 结构。并且计算了 SiH_4 由绝缘态转变到金属态的压力范围为 20～90 GPa，其超导转变温度在 40～260 K 之间[42–45]。Feng 等[46] 预测 SiH_4 有 13 种不同结构，他们认为：在低压下，SiH_4 中的 Si 原子具有四面体配位时结构最稳定；在 25 GPa 以上，Si 原子具有六重配位和八重配位时的结构是稳定的。此外，Hanfland 等[47] 将单质硅和氢气直接加压到 124 GPa，合成了 2 种结构不同的 SiH_4，在 90～124 GPa 时，SiH_4 的空间群为 $I4_1/a$ 和 $I\bar{4}2d$。此外，在 60～90 GPa 的压力区间内，SiH_4 出现了非晶态现象，大于 90 GPa 时，SiH_4 重结晶，由非晶体结构转变为聚合物晶体结构。

2008 年，Eremets 等[48] 首次实验研究了 SiH_4 的金属化和超导特性。他们发现：SiH_4 在 50 GPa 下能够发生绝缘态向金属态的转变，并且在压力为 50 GPa 时样品表面突然变暗；进一步加压到 76 GPa 时，样品表面完全不透明。如图 5(c) 所示，通过超导转变温度随压力的变化关系发现：在 96 和 120 GPa 下，SiH_4 的超导转变温度约为 17 K；在 165 GPa 下，超导转变温度降低到 8.8 K；然而加压到 192 GPa 时，超导转变温度增加到 11.3 K。

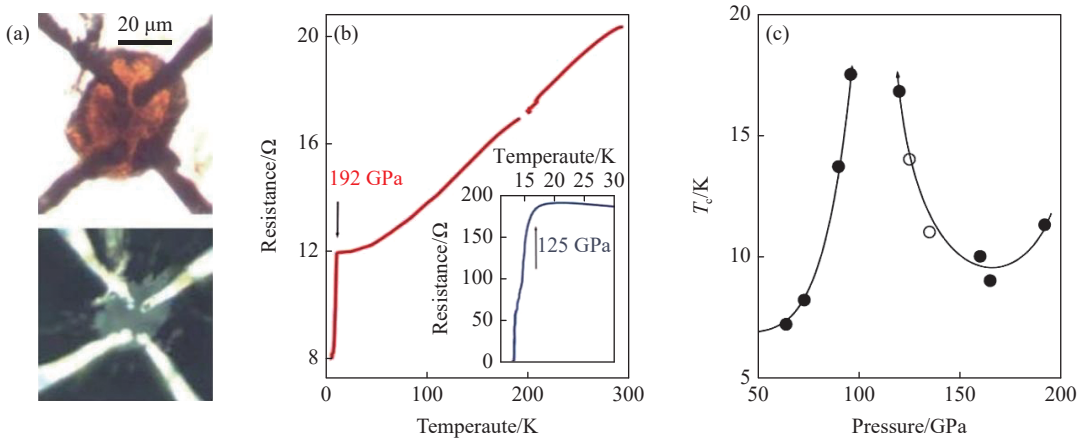


图 5　(a) 125 GPa 下的 SiH_4 样品腔，(b) 125、192 GPa 下 SiH_4 的电阻-温度曲线，(c) SiH_4 的超导转变温度随压力的变化关系[48]

Fig. 5　(a) SiH_4 sample chamber at 125 GPa; (b) resistance-temperature curves of SiH_4 at 125 and 192 GPa; (c) dependence of critical temperature with pressure for SiH_4[48]

在研究了 SiH_4 的电学性质后，Eremets 等[48] 进一步研究了 SiH_4 的结构。SiH_4 的 X 射线衍射峰与六角密堆积结构匹配，并且 SiH_4 的晶格参数 c/a 为 1.679，理想六角密堆积结构的晶格参数 c/a 值为 1.633，两者较为接近。进一步研究发现，在 50～110 GPa 压力范围内，SiH_4 的空间群为 $P6_3$。当压力超过 120 GPa 时，SiH_4 的结构由 $P6_3$ 转变为透明相。实验进一步确定了该透明相的结构，该透明相的结构与体心立方结构吻合，对应的晶格参数为：a=b=3.03 Å，c=6.87 Å，空间群为 $I4_1/a$。理论预测表明，$I4_1/a$ 结构在热力学和动力学上可以稳定存在的压力范围为 50～250 GPa，并且该结构是绝缘的[44]。图 5(c) 中，随着压力增加到 100 GPa，超导转变温度逐渐升高；随着压力进一步增加，超导转变温度降低，说明 SiH_4 由初始分子结构转变为金属相 $P6_3$；当压力超过 120 GPa 时，SiH_4 中既存在金属相 $P6_3$ 也有绝缘相 $I4_1/a$，这也很好地解释了 SiH_4 的超导转变温度随压力的变化趋势。

锡氢化物的超导研究最早可以追溯到 2007 年，Tse 等[49] 利用第一性原理预测了 SnH_4 在高压下具有金属相，并且稳定的压力范围为 70～160 GPa，在 120 GPa 下的超导转变温度为 80 K。最近，Hong 等[50] 在实验上成功检测到了锡氢化物的超导态。他们将锡箔和氨硼烷加压到 200 GPa，然后将两者加热至 1 700 K，合成了锡氢化物。研究发现，在 200 GPa 下，70 K 时锡氢化物发生转变，说明该样品可能存在超导电性。为了进一步确认合成的样品具有超导性，在不同的外加磁场下进行了电阻-温度（R-T）测量。随着外加磁场增加，电阻转变位置也逐渐向低温区移动，符合超导态的性质。根据 GL 方程拟合，

确认临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$=11.2 T, 超导转变温度为 67.3 K。最近, Troyan 等[51] 通过原位高压电输运测量, 确认 fcc-SnH_4 在 180 GPa 下的超导转变温度为 72 K, 并通过 0～16 T 外加磁场下的 *R*-*T* 曲线确认其临界磁场为 16 T。

4　共价型氢化物

如前文所述, 如果起预压作用的非氢元素与氢之间成共价键, 那么此类氢化物就称为共价型氢化物。金属化的共价键会导致高电声耦合, 同时低原子质量的非氢元素会引入高频声子模, 对电声耦合有一定的帮助。作为典型共价氢化物的硫氢体系便是其中广为人知的氢化物体系, 其全氢原子的三维硫氢共价网络结构是具有高温超导电性的关键原因。

硫氢化物的高压研究最早始于 1991 年。通过拉曼光谱、红外光谱和同步辐射实验揭示了 H_2S 在 46 GPa 下发生分解, 在 96 GPa 下具有金属性质[52]。然而, 固体 H_2S 的高压相图还需要进一步完善。因此, Li 等[53] 基于粒子群优化算法研究了 H_2S 在 10～200 GPa 内可能存在的结构。此外, 通过电声耦合计算发现, H_2S 有可能是一种高温超导体。基于该理论计算, Drozdov 等[8] 将气态 H_2S 在 200 K 低温的恒温器中液化为液态 H_2S。当加压到 50 GPa 时, 样品开始导电, 具有半导体性质。进一步加压到 90～100 GPa, 样品由半导体向金属转变。此外, 如图 6(a) 所示, 当 H_2S 在 100 K 低温下压缩时, 测到的超导转变温度为 170 K; 而在 200 K 下压缩后退火, 可以测到一个相对较高的超导转变温度, 即 195 K。如图 6(b) 所示, 通过硫化氢和硫化氘的电阻随温度的变化发现, 硫化氢和硫化氘的 T_c 分别为 195 和 150 K, 进一步确认硫化氢在高压下存在超导态。

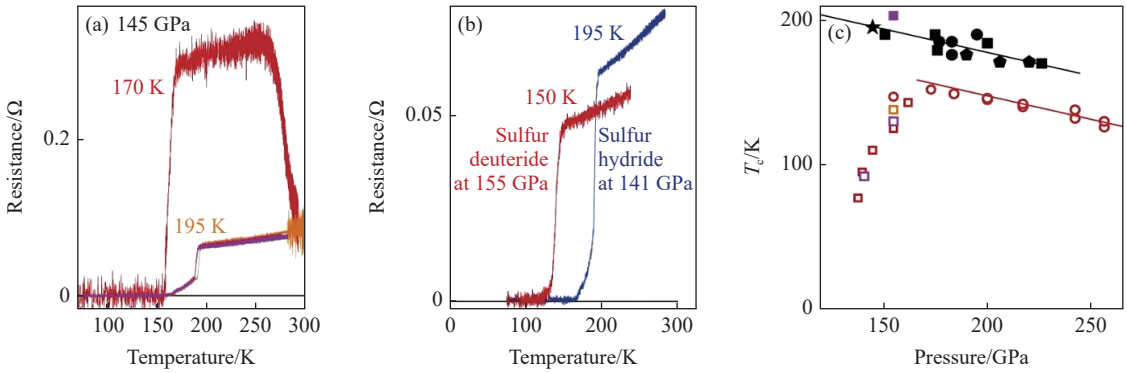


图 6　(a) 恒压退火过程中电阻与温度的关系, (b) 高压下硫化氢和硫化氘电阻与温度的关系, (c) H_3S 的超导转变温度随压力的变化[8]

Fig. 6　(a) Dependence of resistance to temperature in constant pressure annealing process; (b) critical temperature of sulfur hydride and sulfur deuteride at high pressure; (c) dependence of superconducting temperature with pressure for H_3S[8]

超导体除了具有零电阻特性, 另一个重要的特征是完全抗磁性, 即迈斯纳效应[24]。在高压条件下测量富氢化合物的抗磁性是十分困难的, 主要原因是合成的样品尺寸太小, 导致样品产生的磁性信号非常弱, 很难获取有用的信号。Huang 等[9] 通过抑制信号噪声源、屏蔽传输噪声等方法成功测得硫化氢的迈斯纳效应, 确定了硫化氢的超导性。如图 7 所示, 通过测定的超导相图发现, 硫化氢在 117 GPa 下开始出现超导性质, 超导转变温度仅为 38 K, 在 149 GPa 下超导转变温度可以达到 183 K。当压力为 171 GPa 时, 超导转变温度降低到 140 K。硫化氢的超导转变温度呈现随压力先升高后降低的趋势, 理论计算分析表明, 该变化趋势主要是由于硫化氢中化学计量变化引起的, 并且与 Drozdov 等[8] 的超导转变温度的变化趋势一致, 从而进一步证实硫化氢确实属于高温超导体。

虽然实验证实了硫氢化物确实存在超导现象, 但是具有高温超导的硫氢化物结构并没有确定。Li 等[53] 预测了 H_2S 在 160 GPa 下的超导转变温度为 80 K, 但是 Drozdov 等[8] 实验中的 T_c 约为 200 K。这说明实验中具有高温超导的硫氢化物可能不是 H_2S。Fujihisa 等[54] 通过实验确认了 H_2S 在 43 GPa 下会分解, 其分解产物中包含单质硫。但是, 硫的超导转变温度低于 25 K, 因此, 可以排除单质硫对硫氢化

物高温超导的影响。在此基础上，推测 H_2S 在高压下可能产生了其他硫化物，即 H_3S、H_4S 和 H_6S。Duan 等[7] 预测了 $(H_2S)_2H_2$ 在 180 GPa 下会形成 $Im\bar{3}m$ 相 H_3S，T_c 接近 190 K。因此，H_2S 可能在高压下分解生成 H_3S，这才是样品高温超导的来源。

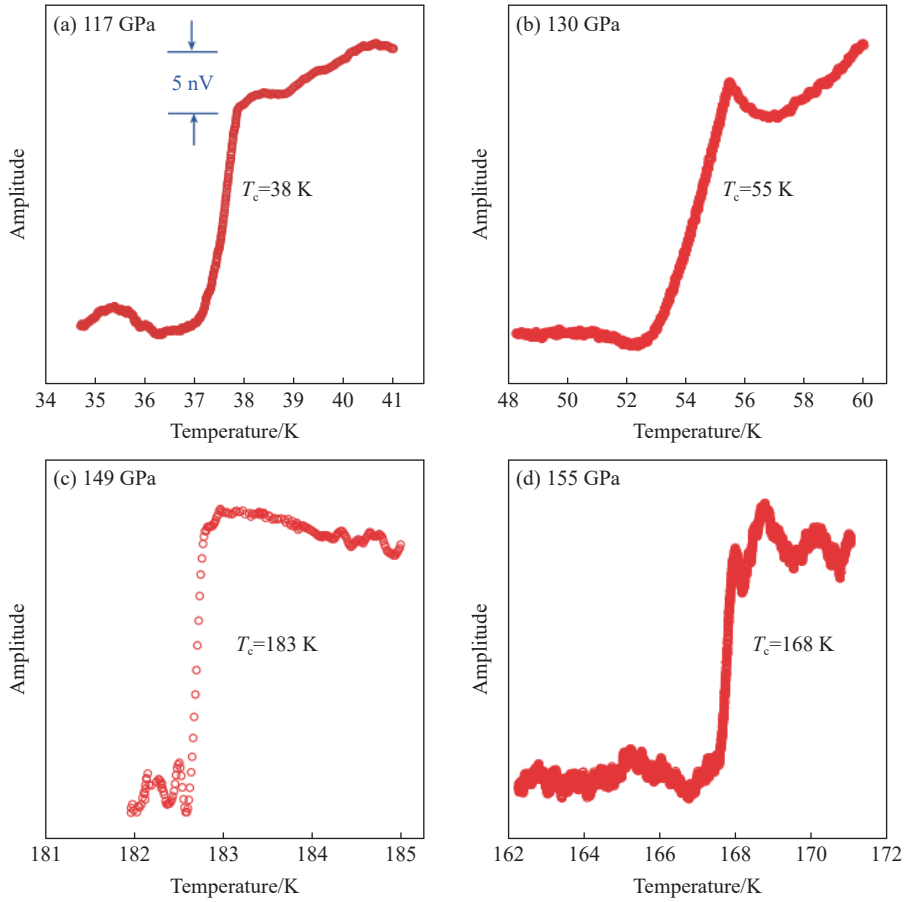


图 7　不同压力下 H_3S 的磁化率信号[9]

Fig. 7　Susceptibility at several pressure for H_3S[9]

随后的实验进一步证实了 H_3S 的高温超导电性。Einaga 等[55] 按照 Drozdov 实验中的合成方法进行实验，除了测出了 200 K 的高温超导转变温度，还对合成的样品进行了同步辐射 XRD 分析。他们认为，实现高温超导的样品是 $Im\bar{3}m$ 相 H_3S 和单质 S。此外，Guigue 等[56] 通过激光加热固体硫和氢气，在 75 GPa 下合成了 H_3S，并且证实了 H_3S 的结构 *Cccm* 相，*Cccm*-H_3S 可以稳定到 160 GPa。与 Guigue 等[56] 的研究结果不同，Goncharov 等[57] 也成功合成了 H_3S，根据 XRD 图谱，在 50、70 和 140 GPa 下对应的空间群分别为 *Cccm*、*R*3*m* 和 $Im\bar{3}m$。Capitani 等[58] 根据原位高压电输运测量与红外光谱实验判断 150 GPa 时 H_3S 的超导转变温度为 200 K。此外，Troyan 等[59] 将放置在 H_2S 中的 Sn 薄膜作为磁场传感器，通过同步辐射核共振散射检测 Sn 传感器的磁场，并确认在 153 GPa 压力下具有 140 K 的超导转变温度。因此，利用低温加载 H_2S 实现高温超导的产物极有可能是 H_3S。表 1 总结了不同实验组确认 H_3S 为高温超导体的研究情况。

钍氢化物 Th_4H_{15} 中的钍原子与氢原子之间成弱共价键，也可以认为是共价氢化物。常压下稳定的 Th_4H_{15} 具有 7.5～8.5 K 的超导转变温度，是具有 $I\bar{4}3d$ 空间群对称性的立方结构[60]。Shein 等[61] 通过第一性原理计算得到 Th 原子的 5f、6d 电子对 Th_4H_{15} 中费米面附近电子态密度起主要作用，其中 5f 电子贡献最大，估计其平均电声耦合常数 λ 为 0.38，Th_4H_{15} 可以视为弱耦合超导体。但后来 Talantsev 等[62] 进一步拟合 Wang 等[63] 的实验数据后，得出当压力从 0 GPa 升高至 8 GPa 时电声耦合常数 λ 在

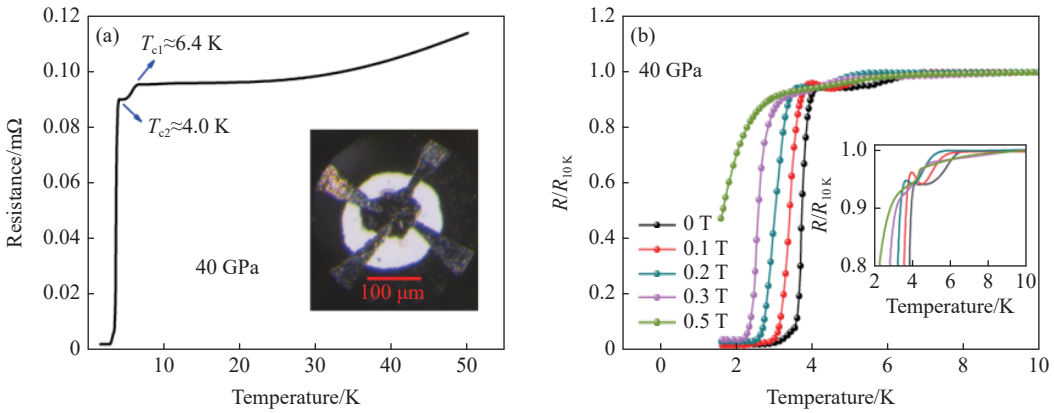
0.81～0.88 之间波动，近似于恒定，并得出 Th_4H_{15} 为中等耦合超导体的结论。Wang 等[63] 将 NH_3BH_3 作为氢源，在 5 GPa、1 100 K 的条件下合成了 Th_4H_{15}，电阻测量得到其 T_c 为 6 K，比之前的报道低 2 K，同时经过磁学测量与理论计算得出 Th_4H_{15} 为Ⅱ型超导体。磁学和热容测量结果表明，Th_4H_{15} 缺少同位素效应[64–65]，这对传统电声耦合超导机理提出了质疑。部分研究认为，对应于氢的光学声子振动模式是超导出现的可能原因[63, 66]。很明显，如果与氢晶格有关的光学声子模的作用体现在超导上，那么同位素效应是不可避免的，所以关于 Th_4H_{15} 的超导机理尚待深入研究。高压下 Th_4H_{15} 的超导转变温度变化趋势为先升高后降低：Wang 等[63] 测得的变化趋势为当压力从 0.7 GPa 增大到 5 GPa 时，T_c 从 6.9 K 上升至 7.5 K；Dietrich 等[67] 测得当压力从常压增大到 2.8 GPa 时，T_c 以 0.3 K/GPa 的速率近线性上升。值得一提的是，完全超导温度 T_c^{zero} 随化学配比变化较为明显，但超导开始转变的温度 T_c^{onset} 基本不随化学配比变化[62]；另一方面，随着压力上升，超导转变区间有拓宽现象[63]。这些都会导致超导转变温度选取的不准确性，进而影响最终结论。

表 1　不同课题组关于 H_3S 体系的超导电性研究[8–9, 54, 57–59]

Table 1　Superconductivity of H_3S reported by several groups[8–9, 54, 57–59]

Groups	Sample synthesis	T_c/K	Corresponding pressure/GPa	Structure of superconducting phases
Drozdov *et al.*[8]	Loading H_2S gas at low temperature	203	155	Undetermined
Huang *et al.*[9]	Loading H_2S gas at low temperature	183	149	Calculation: $Im\bar{3}m$-H_3S
Einaga *et al.*[55]	Loading H_2S gas at low temperature	200	150	XRD: $Im\bar{3}m$-H_3S
Goncharov *et al.*[57]	Laser heated pure S and hydrogen	Unmeasured	Unmeasured	XRD: $Cccm$-H_3S@50 GPa, $R3m$-H_3S@70 GPa, $Im\bar{3}m$-H_3S@140 GPa
Capitani *et al.*[58]	Loading H_2S gas at low temperature	200	150	Undetermined
Troyan *et al.*[59]	Loading H_2S gas at low temperature	140	153	Undetermined

与 Th_4H_{15} 类似的结构还有 Hf_4H_{15} 和 Zr_4H_{15}。Kuzovnikov 等[68] 利用 HfH_2 与氢气反应得到 Th_4H_{15} 型的新型铪氢化物 Hf_4H_{15}，并在 23 GPa 下测得其 T_c 为 4.5 K。Xie 等[69] 将样品 $I4/mmm$-ZrH_2 和 NH_3BH_3 在 DAC 中压缩到 30 GPa，然后激光加热到 1 600 K，第一次在ⅣB 族氢化物中成功合成了 $Pm\bar{3}n$-ZrH_3 和 $I\bar{4}3d$-Zr_4H_{15}。相比于其他 Zr-H 化合物，ZrH_3 和 Zr_4H_{15} 的氢含量较高，质量分数分别为 3.2% 和 4.0%。理论计算和电学实验表明，ZrH_3 和 Zr_4H_{15} 均为常规超导材料，如图 8(a) 所示，在 40 GPa 下的超导转变温度分别为 6.4 和 4.0 K；但在理论计算中，ZrH_3 在 40 GPa 下的 T_c 为 8.4～12.4 K，Zr_4H_{15} 在 40 GPa 下的 T_c 为 0.2～0.8 K。实验所得 T_c 异于理论计算，其原因可能是非简谐效应。此外，从理论计算可以看出，ZrH_3 与之前发现的高温超导体 H_3S[53] 相比，虽然费米能级 $N(\varepsilon_f)$ 更大，但 H 的贡献要小得多，这不利于电声耦合，因而 H_3S 的 T_c 是 ZrH_3 的 19～25 倍。



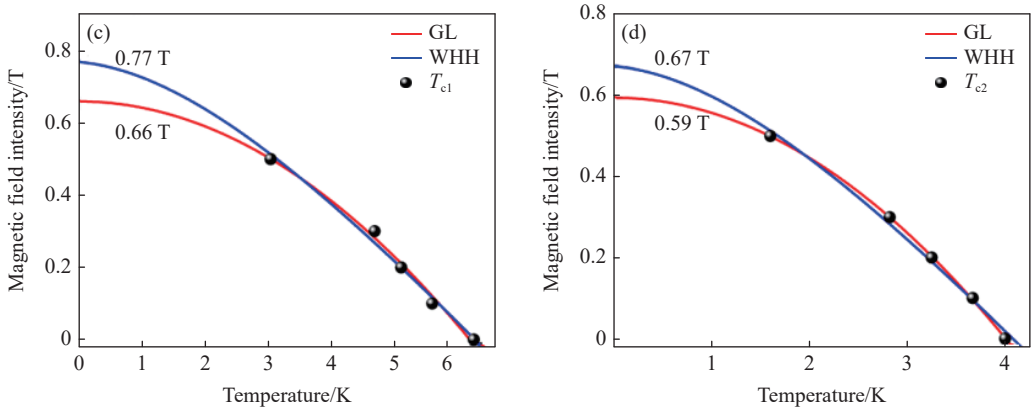


图 8　(a) 40 GPa 下 Zr-H 样品的电阻-温度变化曲线(插图为激光加热后的样品腔), (b) 40 GPa 下超导转变温度随外加磁场的变化, (c)～(d) 分别用 WHH 与 GL 方程外推拟合上临界磁场[69]

Fig. 8　(a) *R*-*T* curve for Zr-H sample at 40 GPa (The sample chamber is presented in inset); (b) superconducting temperature under applied magnetic fields at 40 GPa; (c)–(d) upper critical magnetic fields which extrapolated by GL and WHH equations, respectively[69]

最近, Zhang 等[70] 在 240 GPa、2 000 K 的温压条件下成功合成了具有更高氢含量的锆氢化物, 其超导转变温度在 220 GPa 时达到 71 K。理论预测 $Cmc2_1$-ZrH_6 在 150～275 GPa 压力下是稳定的, 在 215 GPa 时的 T_c 约为 70 K[71], 所以预测 Zhang 等[70] 观测到的锆氢化物超导性可能来自于 $Cmc2_1$-ZrH_6。

5　笼型氢化物

CaH_6、LaH_{10}、CeH_9、CeH_{10}、YH_6、YH_9 和 ThH_{10} 等氢化物[12–17, 72–73] 均具有典型的氢笼结构, 见表 2。非氢元素提供电子帮助 H_2 解离形成稳定的笼型结构, 故笼型氢化物也是离子型氢化物的一个分支。氢笼结构在费米面附近提供了巨大的电子态密度以及强电声耦合效应, 所以这些笼型氢化物均具有很高的超导转变温度, 是潜在的室温超导体。

表 2　实验合成的典型笼型氢化物超导体[12–17, 72–73]

Table 2　Typical clathrate hydride superconductors synthesized in experiment[12–17, 72–73]

Sample	Space group	Pressure/GPa	T_c/K	Mensurement method
LaH_{10}	$Fm\bar{3}m$	170	250	XRD
ThH_{10}	$Fm\bar{3}m$	170	161	XRD
YH_6	$Im\bar{3}m$	183	220	XRD
YH_9	$P6_3/mmc$	201	243	XRD
CeH_9	$P6_3/mmc$	130	100	XRD
CeH_{10}	$Fm\bar{3}m$	95	115	XRD
CaH_6	$Im\bar{3}m$	172	215	XRD

如图 9(a) 所示, 最先实验合成的笼型高温超导氢化物为立方相 LaH_{10}, 具有 H_{32} 笼结构, 是目前实验合成的具有最高超导转变温度的二元氢化物之一, 在实验合成之前就已经有众多理论预测 LaH_{10} 在高压下的超高转变温度[10–11], 吸引了众多课题组对其进行探索。Somayazulu 等[73] 首先将氨硼烷作为氢源将样品的温压升至 175 GPa、1 000～1 500 K, 成功合成了立方相 LaH_{10}。通过电阻测量发现, 样品在 180～200 GPa 压力下具有 260 K 的超导转变温度, 如图 9(b) 所示, 并且超导转变温度随着测量电流的增加而降低。但由于实验过程中部分样品延展到金刚石砧面外, 并且在激光加热时不可避免地产生温度梯度, 导致合成样品为混相。随后, Drozdov 等[12] 以 H_2 为氢源在 150 GPa 压力下对样品激光加热至

700 K 合成了 $Fm\bar{3}m$-LaH_{10}，同样的产物也可以通过将镧金属加压至 141 GPa 并暴露在 H_2 中 2 周合成。通过电阻测量发现，样品在 151 GPa 具有 249 K 的超导转变温度，如图 9(c) 所示，外加磁场时发现，随着磁场增强，转变温度逐渐降低。通过 GL 方程拟合得到临界磁场为 136 相干长度处于 1.56～1.86 nm 之间。在对样品进行加卸压电阻测量后发现，样品的转变温度随压力增加先升高后降低，并在 170 GPa 时达到最高，为 250～252 K。随后进行同位素效应研究，采用相似的实验方法得到立方相 LaD_{10}，在 152 GPa 压力下具有 180 K 的转变温度。除此以外，Hong 等[74] 将 La 与氨硼烷加压至 165 GPa，并分别加热至 1 700 和 1 000 K，合成了转变温度分别为 250 和 74 K 的镧氢化物。Sun 等[75] 同样在高温高压条件下合成了 LaH_{10}，其 136 GPa 下的超导转变温度为 246 K，当卸压至 120 GPa 时，LaH_{10} 的结构从 $Fm\bar{3}m$ 转变为 $C2/m$ 相，转变温度降低至 191 K。

近年来，本课题组同样对镧超氢化物的超导电性进行了探索[76]。将氨硼烷作为氢源，与 La 样品一起加压至 171 GPa，并通过激光加热至 1 400 K。使用四电极法对样品电阻进行测量，结果如图 9(d) 所示，在 238.4 K 下观察到超导转变。为了进一步验证样品的超导电性，对其施加 0～6 T 的外加磁场，并观察到随着磁场强度的增大，超导转变温度减小。通过 GL 方程和 WHH 方程拟合得到其临界磁场分别为 114.9 和 158.1 T，与 Drozdov 等[12] 之前报道的实验数据吻合。随后，使用公式 $\mu_0 H_{c2}=\Phi_0/(2\pi\xi^2)$ 计算相干长度 $\xi_{WHH}(0)$ 和 $\xi_{GL}(0)$，分别为 1.44 和 1.69 nm，与 Shukor[77] 报道的结果 15.6～18.6 Å相符。

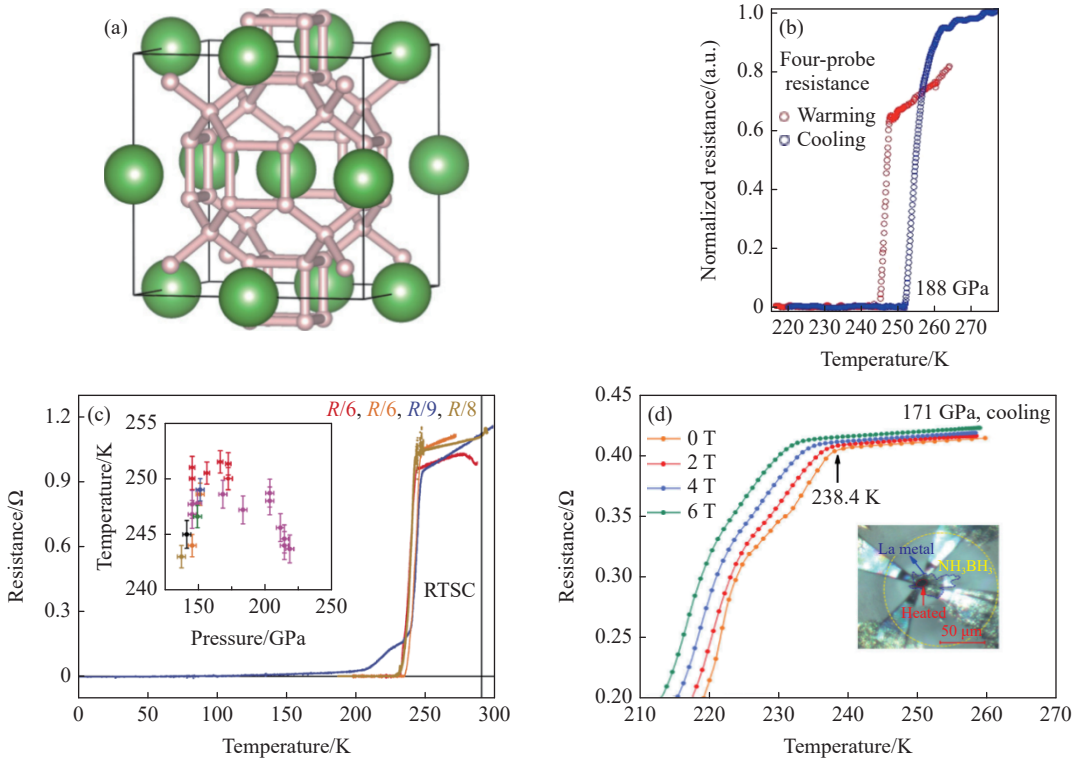


图 9　(a) 立方相 LaH_{10} 的氢笼结构[78]，(b) Somayazulu 等[73] 合成的 LaH_{10} 的电阻随温度的变化，(c) Drozdov 等[12] 合成的 LaH_{10} 的电阻随压力的变化，(d) Huang 等[76] 外加磁场作用下 LaH_{10} 的转变温度

Fig. 9　(a) Clathrate structure of LaH_{10}[78]; (b) the superconducting critical temperature of LaH_{10} reported by Somayazulu *et al.*[73]; (c) the dependence of T_c with pressure for LaH_{10} synthesized by Drozdov *et al.*[12]; (d) the critical temperature for LaH_{10} under applied magnetic fields reported by Huang *et al.*[76]

Kvashnin 等[79] 预测锕系元素中的 ThH_{10} 具有与 LaH_{10} 类似的氢笼结构，并在 100 GPa 压力下具有 241 K 的转变温度。Semenok 等[17] 对钍氢化物进行了实验研究，通过加热钍单质和氨硼烷，在 170～175 GPa 压力下合成了 T_c 分别为 146 和 161 K 的 $P63/mmc$-ThH_9 和 $Fm\bar{3}m$-ThH_{10}。后续对样品施加 0～16 T 的磁场，拟合得出 ThH_9 和 ThH_{10} 的上临界磁场分别为 38 和 45 T。对 ThH_{10} 进行卸压研究发现，ThH_{10} 可以稳定至 85 GPa，与理论预测结果十分吻合。

对于钇氢化物，理论预测了一系列笼型钇氢化物 YH_x(x=4, 6, 9, 10)。其中，YH_6、YH_9 以及 YH_{10} 的超导转变温度超过 200 K，是潜在的高温超导体[10−11, 80]，吸引了众多实验研究者的兴趣，Shao 等[81] 以氨硼烷为氢源，在 155 GPa 压力下通过加热 YH_2 样品至 1 500 K 成功合成了 $I4/mmm$-YH_4。其超导转变温度在 155 GPa 压力下达到 88 K，与之前 Li 等[80] 理论预测的结果相符。在卸压过程中发现，$I4/mmm$-YH_4 可以稳定至 113 GPa，但是在更低的压力下金刚石发生损坏。Troyan 等[14] 则将 Y 单质和 NH_3BH_3 样品加压至 160 GPa 以上，通过激光加热至 2 400 K，成功合成了具有氢笼结构的 $Im\bar{3}m$-YH_6。在 166 GPa 压力下其 T_c 为 224 K(见表 3)，通过 GL 方程和 WHH 方程拟合得到其临界磁场分别为 116 和 158 T。之后，Griessen 等[82] 通过公式 $J_c=J_{c0}(1-T/T_c)^{5/2}(1+T/T_c)^{-1/2}$ 对样品的临界电流密度进行计算，发现在 4 K 时样品的临界电流和临界电流密度分别可以达到 1.75 A 和 3 500 A/mm^2。此外，还有 2 个课题组分别独立合成了更高 H 配比的 $P6_3/mmc$-YH_9[15, 72]。其中，Kong 等[15] 通过将 YH_3 和 H_2 样品加压至 160 GPa 以上并激光加热至 1 500 K，成功合成了体心四方(bct)YH_4 和体心立方(bcc)YH_6，YH_6 在 183 GPa 具有 220 K 的超导转变温度。这 2 种产物除了可以通过激光加热制备外，也可以通过将 YH_3 置于氢气中加压至 200～244 GPa 并放置 2 周得到。具有更高 H 配比的六方相 YH_9 则是在 185 GPa 压力下对之前得到的 YH_4 和 YH_6 样品激光加热至 2 000 K 获得。YH_9 在 201 GPa 具有 243 K 的超导转变温度(见表 3)。对样品进行加卸压电阻测量发现，当压力减小至 159 GPa 时，YH_9 分解为 YH_6，而 YH_6 则稳定至 135 GPa。Snider 等[72] 则使用 Y 单质作为反应物，以氨硼烷为氢源，在超过 130 GPa 的压力下将样品加热至 1 800 K，得到最高超导转变温度为 262 K 的钇氢化物。值得注意的是，Snider 等[72] 利用金属钯促进氢吸收，通过在样品钇表面镀约 10 nm 厚的钯层合成更高 H 配比的钇氢化物。与 Kong 等[15] 的实验结果对比发现，Snider 等[72] 得到的样品在更低的压力下具有更高的超导转变温度。但是，由于缺乏 XRD 数据，无法确定 Snider 等[72] 合成的样品为二元钇氢化物，钯金属的引入有可能使其合成了一种新型三元钯钇氢化物。

表 3　钇超氢化物合成条件及超导转变温度

Table 3　Superconducting critical temperature of yttrium superhydrides

Samples	Ref.	Space groups	Pressures/GPa	T_c/K	Reactants	Synthetic methods
YH_6	Troyan *et al.*[14]	$Im\bar{3}m$	166	224	Y+NH_3BH_3	Laser heated to 2 400 K at high pressure
	Kong *et al.*[15]	$Im\bar{3}m$	237	208.5	YH_3+H_2	Kept the sample for three weeks under high pressure
			183	220	Y+H_2	Laser heated to 1 500 K at high pressure
			159	220	YH_3+H_2	Increased the sample to 201 GPa for one month and laser heated the sample to 2 000 K
YH_9	Snider *et al.*[72]	$P6_3/mmc$	182±8	262	Y+H_2	Pressured the Y metal wrapped by Pd film and hydrogen to over 130 GPa and laser heated the sample to 1 800 K
	Kong *et al.*[15]	$P6_3/mmc$	237	227	YH_3+H_2	Maintained the sample for three weeks
			237	237	YH_3+H_2	Maintained the sample for three weeks and laser heated sample to 700 K
			201	243	YH_3+H_2	Maintained the sample for one month and laser heated sample to 2 000 K
YH_4	Shao *et al.*[81]	$I4/mmm$	155	88	YH_2+NH_3BH_3	Increased the pressure to about 150 GPa and laser heated sample to 1 500 K

铈氢化物 CeH_9、CeH_{10} 同为镧系元素氢化物，其理论预测超导转变温度远低于 LaH_{10}，均小于 56 K[11]。在另一篇理论预测报道中，$F\bar{4}3m$-CeH_9 和 $Fm\bar{3}m$-CeH_{10} 在 94 GPa 压力下分别具有 142 和 168 K 的超导转变温度[83]。本课题组[22, 84] 在不同实验条件下成功合成了一系列铈氢化物，通过 Ce 金属和 H_2 冷压缩

至 159 GPa 直接反应合成了 $P6_3/mmc$-CeH_9，具有与立方相 LaH_{10} 类似的氢笼结构，并且 CeH_9 中氢原子间距是目前所合成的氢化物中最接近原子金属氢的。电子局域函数（electron local function, ELF）表明，铈原子与氢原子之间成离子键，电子态密度（density of electronic states, DOS）计算显示了费米面附近 H 的明显贡献。Salke 等[85] 则在 80～100 GPa 压力下，通过将 CeH_3 样品与 H_2 加热至 2 000 K 成功合成了 CeH_9。通过对样品进行加卸压测量发现，CeH_9 可以稳定至 93 GPa，随着继续卸压至 50 GPa，$Pm\bar{3}n$-CeH_3 重新出现，完全卸压后的产物为 CeH_3 和 Ce_2H_5。通过理论计算得到 $P6_3/mmc$-CeH_9 在 200 GPa 下具有 105～117 K 的超导转变温度。为了继续探索铈氢化物的超导电性，如图 10(a) 和图 10(b) 所示，Chen 等[13] 在高温高压条件下合成了 $P6_3/mmc$-CeH_9 和 $Fm\bar{3}m$-CeH_{10}，并使用四电极法对其电阻进行测量。其中，CeH_{10} 在 95 GPa 下具有 115 K 的转变温度（图 10(c)），而 CeH_9 在 88 GPa 下具有 57 K 的超导转变温度，并随着加压至 130 GPa，T_c 提高到 100 K，而当压力继续增大后，T_c 逐渐减小。通过理论计算发现，这可能是由于 CeH_9 由 $P6_3/mmc$ 相转变到 $C2/c$ 相所致。实验观察到的 T_c 随着外加磁场增强而减小以及同位素效应均验证了样品的超导电性。

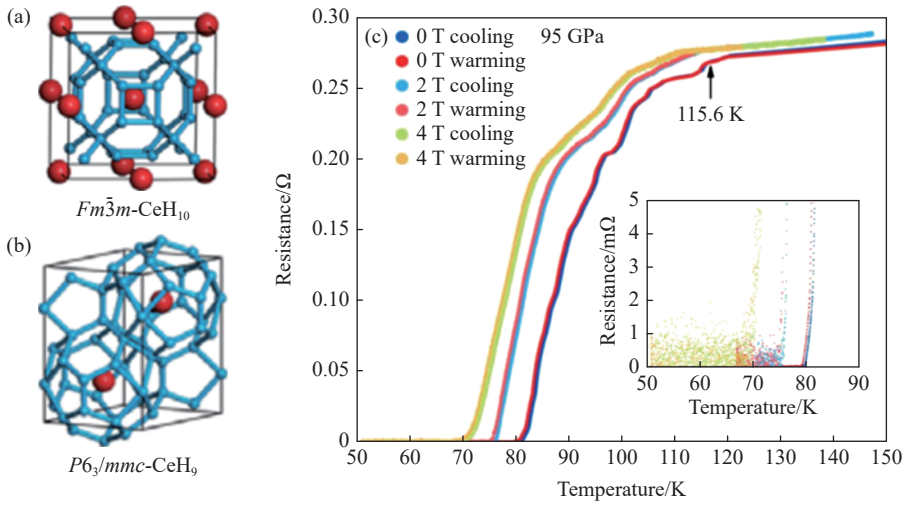


图 10　$Fm\bar{3}m$-CeH_{10}(a) 和 $P6_3/mmc$-CeH_9(b) 的结构，CeH_{10} 在 0～4 T 外加磁场下的电阻随压力的变化 (c)[13]

Fig. 10　Structures of $Fm\bar{3}m$-CeH_{10}(a) and $P6_3/mmc$-CeH_9(b); the dependence of resistance under 0−4 T with pressure for CeH_{10}(c)[13]

Wang 等[86] 在 2012 年最先通过理论计算预测得到立方相 CaH_6 的笼型氢化物。在 200 GPa 压力下，CaH_6 为立方 $Im\bar{3}m$ 相，其结构表现为由 6 个 H_4 单元相互连接组成的方钠石框架包裹位于中心的 Ca 原子的氢笼结构。ELF 结果表明，Ca 原子与 H 原子之间不成键，而 H 原子之间成弱共价键。150 GPa 时其 T_c 为 235 K，随着压力的增加，T_c 逐渐减小，在 200 GPa 时降低至 201 K，250 GPa 时 T_c 为 187 K。但是，在 CaH_6 提出后的接近 10 年里，并没有成功通过实验将其合成出来。

最近，2 个课题组在超过 150 GPa 高压下通过激光加热方式成功合成出了具有超过 200 K 超导转变温度的钙氢化物。Li 等[87] 使用氨硼烷（AB）作为氢源，在 160～180 GPa 压力下将样品加热至 1 300 K 合成了超导转变温度为 210 K 的钙氢化物，其 T_c 与理论预测 CaH_6 的 T_c 相符。并且在电阻-温度曲线上可以观察到，除了第 1 个超导转变外，在 160 和 180 K 等温度处也出现了几个台阶（图 11(a)），这可以归因于其他不同配比的钙氢化物的相。通过增大样品的外加磁场并进行电阻测量，观察到样品的超导转变温度逐渐降低，通过 GL 方程拟合得出样品的临界磁场为 166 T。与此同时，另一课题组在 160～190 GPa 压力下同样以氨硼烷为氢源将样品加热至 2 000 K，成功合成出转变温度为 215 K 的钙氢化物（图 11(b)）[16]，通过同步辐射 XRD 测量确定该样品为 $Im\bar{3}m$-CaH_6。为了验证之前理论预测 CaH_6 在 150 GPa 时的超导转变温度为 220～235 K，对样品进行加卸压电阻测量，并在 172 GPa 压力下观察到样品的最高 T_c 为 215 K，与之前理论预测结果相符。在样品 T_c 对压力依赖性的实验中发现，不同卸压实验得到的结果存在差异，其原因可能是卸压过程中存在不同程度的各向异性应力导致晶格变形。在

172 GPa 压力下对样品施加 0～9 T 的外加磁场发现，随着磁场强度的增大，超导转变温度逐渐降低。通过 GL 方程和 WHH 方程拟合得到临界磁场分别为 142 和 203 T，相干长度分别为 15.2 和 12.7 Å，远低于Ⅰ类超导体数百埃的相干长度，说明 CaH_6 为一种Ⅱ类超导体。

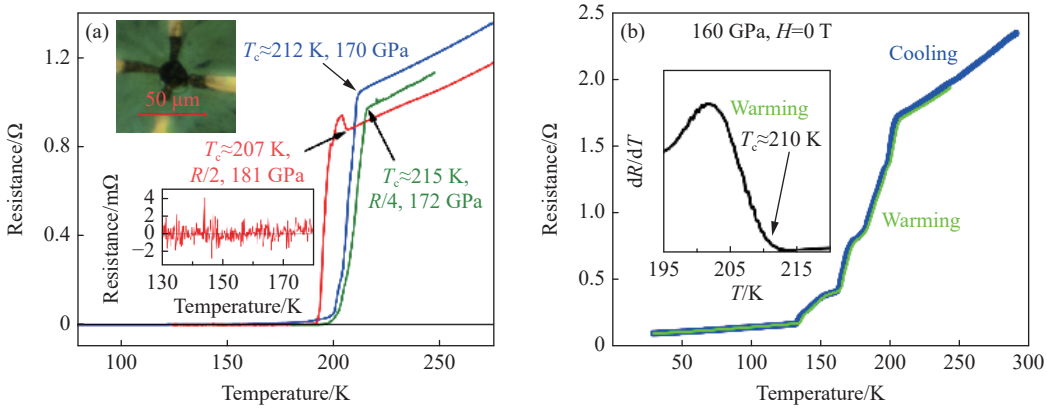


图 11　(a) Ma 等[16] 测得 CaH_6 的电阻随温度的变化，(b) Li 等[87] 测得的 CaH_6 电阻随温度的变化

Fig. 11　(a) Dependence of resistance with temperature for CaH_6 synthesized by Ma *et al.*[16]; (b) *R*-*T* curve of CaH_6 reported by Li *et al.*[87]

6　分子型氢化物

有些氢化物中存在 H_2 或 H_3 单元，称为分子型氢化物。但一般来说，H_2 或 H_3 单元往往对超导有负面作用，电子局域在氢分子单元里导致氢原子在费米面附近的电子态密度上很难有较大贡献，因此,即使其具有较高的氢含量，但仍然不具备良好的超导性质。

在元素周期表中，Ba 和 Ca 同主族，和 La 同周期。目前，已经实验合成了 T_c 分别为 215 和 260 K 的 CaH_6 和 LaH_{10}[16, 73]，因此，钡氢化物也有望成为高温超导体。Chen 等[88] 将单质钡和氨硼烷在高压下激光加热合成了 BaH_{12}。实验发现：在 160 GPa 下，BaH_{12} 的结构为 $Cmc2_1$ 相；在 84 GPa 下，BaH_{12} 的结构为 $Fm\bar{3}m$ 相；BaH_{12} 在 75～173 GPa 压力范围内稳定存在。如图 12 所示，电学测试表明，合成的 BaH_{12} 在 140 GPa 压力下的超导转变温度可以达到 20 K。

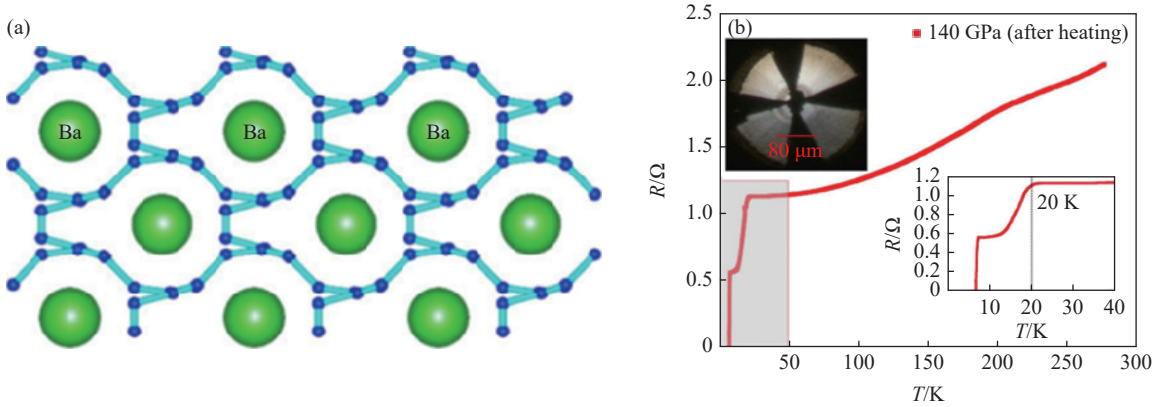


图 12　(a) BaH_{12} 的结构示意图，(b) BaH_{12} 的电阻随温度的变化[88]

Fig. 12　(a) Structure of BaH_{12}; (b) *R*-*T* curve of BaH_{12}[88]

此外，也有理论和实验研究了其他钡氢化物的结构和性质[89–92]。Luo 等[89] 预测 4 GPa 下 BaH_2 由 *Pnma* 结构相变为简单六角结构。Hooper 等[90] 预测 *P*4/*mmm*-BaH_6 在 100 GPa 下的超导转变温度为 38 K。Tse 等[91] 利用同步辐射 XRD 确定了 BaH_2 在 45 GPa 压力下由 hcp 结构相变为简单六角结构，预测 BaH_2 的 T_c 接近 0 K。Zhang 等[92] 则测量了不同相时电输运性质的变化。Peña-Alvarez 等[93] 利用 Ba 或 BaH_2 与氢气在 50 GPa、1 200 K 下合成了新型 Ba_8H_{46}，并通过同步辐射 XRD 确定了 Ba_8H_{46} 的结构

为 $Pm\bar{3}n$，其结构特点是一个 Ba 原子由 20 或 24 个 H 原子包围形成笼型结构。但是，尚不清楚实验合成的 Ba_8H_{46} 的超导性质。最近，Semenok 等[94] 通过 DAC 将氨硼烷合成了一系列锶氢化物：$C2/m$ 相 Sr_3H_{13}、伪立方 $P1$-SrH_6、伪四方 $P1$-SrH_{22} 等。其中，SrH_{22} 是目前含氢量最高的氢化物之一，可以稳定到 100 GPa。理论研究表明，非简谐效应使 SrH_{22} 在 100 GPa 稳定存在，且 150 GPa 时 SrH_{22} 为不含有序氢亚晶格的超离子氢化物，约 200 GPa 时可以通过能带重叠实现金属化。

7　待解决的科学问题

7.1　样品同一性和均匀性的问题

在制备氢化物样品的过程中，除让其自行反应外，更多时候需要进行各种操作来制备样品，这些操作往往是在原始样品的某个局部进行的，这就会带来样品不均匀的问题。比如，激光加热时，激光斑点正中心处可能产生高含氢量的氢化物，边缘处可能产生低含氢量的氢化物，而远离激光斑点的其他部分可能由于温度不够高或者氢含量过少而不能生成氢化物。混相的存在会给各种高压原位测试带来一定的干扰，在电学测量中混相可能会带来阶梯状的超导转变温度，XRD 实验中会让峰形变得复杂难以分析，所以如何制备出均匀的优良样品是一个难题。

由于实验条件不同，往往需要用到不同种类的压机进行原位高压测试，即便制备条件相同，这些压机中所制备的样品是否会是同一种样品也很难完全确定，如果出现误差，那晶体结构与超导转变温度很可能无法反映同一个样品的性质。

受样品纯度以及实验手段的限制，很难避免在测量样品中引入杂质、晶体结构缺陷等，这些问题会在超导体中束缚住一定的磁通线，就像钉子一样把磁通线固定在晶体内部，这种现象叫做钉扎效应。考虑到束缚的磁通与外加磁场方向相同或相反，钉扎效应会导致临界磁场的测量结果偏低或偏高，这也是一个难以解决的问题。

7.2　超导类型的确认

常规超导体是属于各向同性的 S 波超导体。1950 年，Maxwell 发现了同位素效应，即随着同位素质量 M 的增加，T_c 下降，这在 H_3S、CeH_9 和 LaH_{10} 体系中得到了实验验证。目前，实验上合成的氢化物超导体基本上是符合 BCS 理论的常规超导体，并且根据 BCS 理论预测的 H_3S、LaH_{10} 和 CaH_6 等高温超导体的超导转变温度和超导相可以很好地与实验结果自洽。但是，对于常规超导体而言，其超导转变宽度会随着磁场强度的增大而显著增大，如图 13 所示，但在这些典型高温超导氢化物并没有明显表现出这种现象。

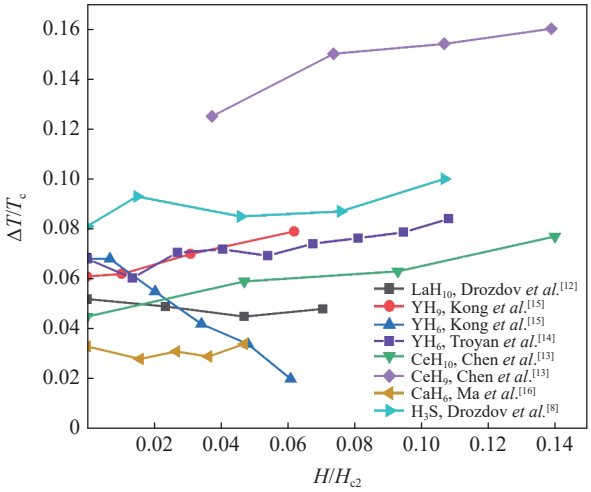


图 13　一些典型超导氢化物的超导转变宽度随磁场的变化

Fig. 13　Dependence of superconducting width of typical hydrides with magnetic field

7.3　H 原子位置的直接测量

氢对于形成高压氢化物的高超导转变温度起到至关重要的作用，然而对于氢化物中氢原子的含量、原子位置等信息的研究十分困难。由于样品在高压下发生金属化，导致无法使用拉曼光谱和红外光谱对样品进行表征，并且氢原子只有一个电子，导致其 XRD 谱基本是不可见的。而绝大多数高温超导氢化物都是在超过百吉帕压力下合成的，这就导致中子衍射受到限制。因此，只能通过计算晶胞体积与更重的母金属原子的体积差来估算氢化物中的氢含量。但是，这种近似的计算方法存在一定的限制。首先，大多数合成的样品均为混相，这就对 XRD 数据的分析造成了极大的困难；其次，对样品的 XRD 粉末衍射图案进行分析时，需要与理论计算结果进行对比，但是很多时候只能从类似的体系中得到信息。因此，寻找一种可以准确表征高压氢化物中氢原子信息的实验手段也是一个亟待解决的问题。

7.4　迈斯纳效应的证据

对于超导体而言，除了具有零电阻的特征以外还具有迈斯纳效应，即当物体处于超导态时，其磁通量被完全排出体外。但是由于高压下样品体积极小，对高压超导氢化物迈斯纳效应的测量十分困难。到目前为止，只对 H_3S、LaH_{10} 等寥寥几种超氢化物进行了迈斯纳效应的测量[8–9, 24]，更多超导氢化物的迈斯纳效应等待我们验证。

近日，Bhattacharyya 等[95] 在高温高压条件下合成了铈氢化物高温超导体，并通过 NV 色心量子传感技术对其局部磁通变化以及迈斯纳效应进行表征。NV 色心是金刚石内部的发光点缺陷，对磁场变化具有极高的灵敏度。在本次实验中，研究团队通过测量场冷和零场冷条件下样品不同位置的抗磁性，得到与电输运性质相匹配的结果。这项研究成功验证了高达百吉帕压力条件下极微量超导富氢化物样品的迈斯纳效应，破除了对富氢化物超导体存在的质疑，极大鼓舞了科研工作者对探索富氢化物高温超导体的信心。

7.5　降压制备

氢化物超导体一般只能在高压下保持稳定，在常压下处于亚稳态，所以如何在高压制备后使其保留到常温一直是困扰氢化物向应用方向更进一步的难题。目前，通过引入另一种新元素可以使氢化物超导体合成压力有一定的降低，但其超导转变温度却同时受到影响。我们期待可以有更多的物理或化学方面的实验手段使氢化物可以在更低压力下维持超导性质。

8　结论与展望

8.1　高温超导体的一些普适性规律

独特的结构和成键类型影响着富氢化合物超导转变温度的高低。氢的排列与非氢元素和氢之间的电荷转移有关。共价型氢化物和笼型氢化物都需要在非氢元素与氢之间转移更多的电子，以形成有利超导的结构。但是，层状化合物与共价氢化物及笼型氢化物不同，它们不会破坏固态氢的高压相，并且允许其在较低压力下出现。与上述 3 种氢化物不同，如 BaH_{12} 氢化物中含有孤立的氢原子，H_2 和 H_3 分子单元氢化物的超导转变温度一般不会超过 200 K，甚至低于 100 K。在这类氢化物中，H 与 H 之间是共价作用，并且在相同压力下，其 H−H 键的距离比纯氢中 H−H 的键长更长一些。这类氢化物超导转变温度低的原因是 H_2 和 H_3 分子单元对电声耦合强度贡献很小。

对于具有高超导转变温度的氢化物，总结有以下 4 个特点：(1) 高超导转变温度的氢化物倾向于形成对称性更高的结构，如现在广为人知的笼型结构就很好地证明了这点；(2) 在高超导转变温度的氢化物中，氢元素倾向以原子形式存在，而自然界中比较常见的 H_2、H_3 分子单元则一般对于超导转变温度的提高有不利的影响；(3) 费米面附近的电子态密度一般由氢原子提供或氢原子在其中占有较大的贡献；(4) 在晶体结构中存在较强的电声耦合[96]。因此，为了获得高温超导氢化物，首先要消除氢化物的 H_2 分子单元，可以引入额外的电子占据 H_2 分子的反键轨道，削弱分子内的 H—H 键，导致 H_2 解离。

8.2　理论预言的高温超导富氢化合物

在实验探索的同时，理论计算也为实验探索指明了一定的方向。关于二元富氢化合物体系已经有非常多的理论预测，其中不乏超导转变温度为高温乃至室温的氢化物。另外，在二元氢化物研究逐渐趋于饱和的同时，科研工作者也将关注点放到了三元氢化物超导体上。相比于二元体系，三元体系因合成路径不同、掺入元素不同，其最终结果也会各有差异。表 4 为目前理论计算的部分超导转变温度为高温乃至超过室温的二元、三元富氢化合物。

表 4　理论预测的近室温或超室温二元、三元富氢化合物超导体

Table 4　Theoretical prediction of binary and ternary polyhydrides with high-temperature superconductivity

Type	Samples	Space groups	Pressure/GPa	T_c/K	Features
Binary hydride superconductors	AcH_{10}[97]	$R\bar{3}m$	200	204–251	Both are predicted to be phonon-mediated superconductors with an almost empty layer of d atoms
	AcH_{16}[97]	$P\bar{6}m2$	150	199–241	
	TbH_9[98]	$C2/c$	230	220	With a typical hydrogen cage structure, the coupling of electrons and hydrogen phonons in the Tb-4f layer plays a key role in superconductivity
	TbH_{10}[98]	$R\bar{3}m$	270	270	
	TbH_{10}[98]	$Fm\bar{3}m$	230	270	
	ZrH_{10}[96]	$P63/mmc$	250	220	Lamellar alkene H_{10} junction
	$H_3S_{0.925}P_{0.075}$[99]	$Fm\bar{3}m$	250	280	Doping calculation based on H_3S
	$H_3S_{0.96}Si_{0.04}$[99]	$Fm\bar{3}m$	250	274	
	SrH_6[100]	$R\bar{3}m$	150	220–235	Hydrogen atoms are clathratelike and form twisted chains
	SrH_{10}[101]	$Cmca$	300	259	Hydrogen atoms are distributed in staggered two-dimensional honeycomb layers
	MgH_6[102]	$Im\bar{3}m$	300	420	
	YH_{10}[10–11, 103]	$Im\bar{3}m$	250	305–326	Unique H_{32} cagelike structure
	YH_{10}[10–11, 103]	$Im\bar{3}m$	400	303	
	YH_{10}[10–11, 103]	$Im\bar{3}m$	300	310	
Ternary hydride superconductors	Li_2MgH_{16}[104]	$Fd\bar{3}m$	250	473	Wang *et al.*[105] pointed that the diffusion of protons between interstitial spaces may play a key role
	$CaHfH_{12}$[104]	$Pm\bar{3}m$	300	360	The metal skeleton material should be composed of a metal element with an effective optimal valency of 3, and the metal should occupy a volume of about 0.4 in the hydride
	$CaZrH_{12}$[106]	$Pm\bar{3}m$	200	290	
	$Mg_{0.5}Ca_{0.5}H_6$[107]	$Im\bar{3}m$	200	288	
	Y_3CaH_{24}[108]	$Fm\bar{3}m$	150	250	
	Y_3LuH_{24}[109]	$Fm\bar{3}m$	120	283	
	YLu_3H_{24}[109]	$Fm\bar{3}m$	110	288	
	$YLuH_{12}$[109]	$Fd\bar{3}m$	140	275	

8.3　未来展望

室温超导体是世界各科技强国追逐的目标，富氢化合物是室温超导体的最佳候选体系之一，一旦实现，将成为国家未来战略性材料。目前，领域内主要存在 2 个亟待解决的问题：(1) 真正通过实验获得室温超导体，给出确切的实验证据；(2) 在近常压或常压下制备出富氢化合物高温超导体。与此同时，需要积极发展新的实验技术，有望带来富氢化合物的新突破，获得原创性成果。

参考文献：

［1］ ONNES H K. The superconductivity of mercury [J]. Comm Phys Lab Univ Leiden, 1911, 122: 122–124.

［2］ GAO L, XUE Y Y, CHEN F, et al. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures [J]. Physical Review B, 1994, 50(6): 4260–4263.

［3］ BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R. Theory of superconductivity [J]. Physical Review, 1957, 108(5): 1175–1204.

［4］ ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. Physical Review Letters, 1968, 21(26): 1748–1749.

［5］ MCMAHON J M, CEPERLEY D M. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen [J]. Physical Review B, 2011, 84(14): 144515.

［6］ ASHCROFT N W. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(18): 187002.

［7］ 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.

［8］ 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.

［9］ HUANG X L, WANG X, DUAN D F, et al. High-temperature superconductivity in sulfur hydride evidenced by alternating-current magnetic susceptibility [J]. National Science Review, 2019, 6(4): 713–718.

［10］ LIU H Y, NAUMOV I I, HOFFMANN R, et al. Potential high-T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(27): 6990–6995.

［11］ 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.

［12］ 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.

［13］ CHEN W H, SEMENOK D V, HUANG X L, et al. High-temperature superconducting phases in cerium superhydride with a T_c up to 115 K below a pressure of 1 megabar [J]. Physical Review Letters, 2021, 127(11): 117001.

［14］ 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.

［15］ 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.

［16］ MA L, WANG K, XIE Y, et al. High-temperature superconducting phase in clathrate calcium hydride CaH_6 up to 215 K at a pressure of 172 GPa [J]. Physical Review Letters, 2022, 128(16): 167001.

［17］ SEMENOK D V, KVASHNIN A G, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH_{10}: synthesis and properties [J]. Materials Today, 2020, 33: 36–44.

［18］ NAGAMATSU J, NAKAGAWA N, MURAMATSU T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride [J]. Nature, 2001, 410(6824): 63–64.

［19］ REN Z A, LU W, YANG J, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based f-doped layered quaternary compound $Sm[O_{1-x}F_x]$ FeAs [J]. Chinese Physics Letters, 2008, 25(6): 2215–2216.

［20］ KIHLSTROM K E, MAEL D, GEBALLE T H. Tunneling $\alpha^2F(\omega)$ and heat-capacity measurements in high-T_c Nb_3Ge [J]. Physical Review B, 1984, 29(1): 150–158.

［21］ GUO J N, SHUTOV G, CHEN S, et al. Stabilization of high-temperature superconducting A15 phase La_4H_{23} below 100 GPa [EB/OL]. arXiv: 2307.13067. (2023-11-20)[2023-09-27]. https://arxiv.org/abs/2307.13067v1.

［22］ LI X, HUANG X L, DUAN D F, et al. Polyhydride CeH_9 with an atomic-like hydrogen clathrate structure [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 3461.

［23］ ROTUNDU C R, ĆUK T, GREENE R L, et al. High-pressure resistivity technique for quasi-hydrostatic compression experiments [J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(6): 063903.

［24］ MINKOV V S, BUD'KO S L, BALAKIREV F F, et al. Magnetic field screening in hydrogen-rich high-temperature superconductors [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3194.

［25］ MINKOV V S, KSENOFONTOV V, BUD'KO S L, et al. Magnetic flux trapping in hydrogen-rich high-temperature superconductors [J]. Nature Physics, 2023, 19(9): 1293–1300.

［26］ 黄晓丽, 王鑫, 刘明坤, 等. 极端条件下物质磁性的原位测量 [J]. 物理学报, 2017, 66(3): 037403.

HUANG X L, WANG X, LIU M K, et al. *In-situ* magnetic measurements of substances under extreme conditions [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(3): 037403.

[27] WORSHAM J E JR, WILKINSON M K, SHULL C G. Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 3(3/4): 303–310.

[28] KAWAE T, INAGAKI Y, WEN S, et al. Superconductivity in palladium hydride systems [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2020, 89(5): 051004.

[29] SCHIRBER J E, NORTHRUP C J M JR. Concentration dependence of the superconducting transition temperature in PdH_x and PdD_x [J]. Physical Review B, 1974, 10(9): 3818–3820.

[30] HEMMES H, DRIESSEN A, GRIESSEN R, et al. Isotope effects and pressure dependence of the T_c of superconducting stoichiometric PdH and PdD synthesized and measured in a diamond anvil cell [J]. Physical Review B, 1989, 39(7): 4110–4118.

[31] SKOSKIEWICZ T. Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems [J]. Physica Status Solidi (A), 1972, 11(2): K123–K126.

[32] STRITZKER B, BUCKEL W. Superconductivity in the palladium-hydrogen and the palladium-deuterium systems [J]. Zeitschrift für Physik a Hadrons and Nuclei, 1972, 257(1): 1–8.

[33] TRIPODI P, DI GIOACCHINO D, BORELLI R, et al. Possibility of high temperature superconducting phases in PdH [J]. Physica C: Superconductivity, 2003, 388/389: 571–572.

[34] KLEIN B M, ECONOMOU E N, PAPACONSTANTOPOULOS D A. Inverse isotope effect and the x dependence of the superconducting transition temperature in PdH_x and PdD_x [J]. Physical Review Letters, 1977, 39(9): 574–577.

[35] JENA P, JONES J, NIEMINEN R M. Effect of zero-point motion on the superconducting transition temperature of PdH(D) [J]. Physical Review B, 1984, 29(7): 4140–4143.

[36] MILLER R J, SATTERTHWAITE C B. Electronic model for the reverse isotope effect in superconducting Pd-H(D) [J]. Physical Review Letters, 1975, 34(3): 144–148.

[37] KLEIN B M, COHEN R E. Anharmonicity and the inverse isotope effect in the palladium-hydrogen system [J]. Physical Review B, 1992, 45(21): 12405–12414.

[38] ERREA I, CALANDRA M, MAURI F. First-principles theory of anharmonicity and the inverse isotope effect in superconducting palladium-hydride compounds [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(17): 177002.

[39] KIM D Y, SCHEICHER R H, PICKARD C J, et al. Predicted formation of superconducting platinum-hydride crystals under pressure in the presence of molecular hydrogen [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(11): 117002.

[40] SCHELER T, DEGTYAREVA O, MARQUÉS M, et al. Synthesis and properties of platinum hydride [J]. Physical Review B, 2011, 83(21): 214106.

[41] MATSUOKA T, HISHIDA M, KUNO K, et al. Superconductivity of platinum hydride [J]. Physical Review B, 2019, 99(14): 144511.

[42] ABE K. Metallic silicon subhydrides at high pressures studied by *ab initio* calculations [J]. Physical Review B, 2021, 103(13): 134118.

[43] MARTINEZ-CANALES M, OGANOV A R, MA Y M, et al. Novel structures and superconductivity of silane under pressure [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(8): 087005.

[44] PICKARD C J, NEEDS R J. High-pressure phases of silane [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(4): 045504.

[45] STROBEL 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.

[46] FENG J, GROCHALA W, JAROŃ T, et al. Structures and potential superconductivity in SiH_4 at high pressure: en route to "metallic hydrogen" [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(1): 017006.

[47] HANFLAND 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.

[48] EREMETS M I, TROJAN I A, MEDVEDEV S A, et al. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane [J]. Science, 2008, 319(5869): 1506–1509.

[49] TSE J S, YAO Y, TANAKA K. Novel superconductivity in metallic SnH_4 under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(11): 117004.

[50] HONG F, SHAN P F, YANG L X, et al. Possible superconductivity at ～70 K in tin hydride SnH_x under high pressure [J]. Materials Today Physics, 2022, 22: 100596.

[51] TROYAN I A, SEMENOK D V, IVANOVA A G, et al. Non-fermi-liquid behavior of superconducting SnH_4 [J]. Advanced

Science, 2023, 10(30): 2303622.
[52] WANG L C, TIAN F B, FENG W X, et al. Order-disorder phase transition and dissociation of hydrogen sulfide under high pressure: *ab initio* molecular dynamics study [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(16): 164506.
[53] 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.
[54] FUJIHISA H, YAMAWAKI H, SAKASHITA M, et al. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H_2S [J]. Physical Review B, 2004, 69(21): 214102.
[55] EINAGA M, SAKATA M, ISHIKAWA T, et al. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride [J]. Nature Physics, 2016, 12(9): 835–838.
[56] GUIGUE B, MARIZY A, LOUBEYRE P. Direct synthesis of pure H_3S from S and H elements: no evidence of the cubic superconducting phase up to 160 GPa [J]. Physical Review B, 2017, 95(2): 020104.
[57] GONCHAROV A F, LOBANOV S S, PRAKAPENKA V B, et al. Stable high-pressure phases in the H-S system determined by chemically reacting hydrogen and sulfur [J]. Physical Review B, 2017, 95(14): 140101.
[58] CAPITANI F, LANGEROME B, BRUBACH J B, et al. Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H_3S [J]. Nature Physics, 2017, 13(9): 859–863.
[59] TROYAN I, GAVRILIUK A, RÜFFER R, et al. Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering [J]. Science, 2016, 351(6279): 1303–1306.
[60] SATTERTHWAITE C B, PETERSON D T. Preparation, electrical and superconducting properties of massive Th_4H_{15} [J]. Journal of the Less Common Metals, 1972, 26(3): 361–368.
[61] SHEIN I R, SHEIN K I, MEDVEDEVA N I, et al. Electronic band structure of thorium hydrides: ThH_2 and Th_4H_{15} [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 389(2): 296–301.
[62] TALANTSEV E F. The electron-phonon coupling constant and the Debye temperature in polyhydrides of thorium, hexadeuteride of yttrium, and metallic hydrogen phase Ⅲ [J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(19): 195901.
[63] WANG N N, SHAN P F, CHEN K Y, et al. A low-T_c superconducting modification of Th_4H_{15} synthesized under high pressure [J]. Superconductor Science and Technology, 2021, 34(3): 034006.
[64] SATTERTHWAITE C B, TOEPKE I L. Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium [J]. Physical Review Letters, 1970, 25(11): 741–743.
[65] MILLER J F, CATON R H, SATTERTHWAITE C B. Low-temperature heat capacity of normal and superconducting thorium hydride and thorium deuteride [J]. Physical Review B, 1976, 14(7): 2795–2800.
[66] DIETRICH M, REICHARDT W, RIETSCHEL H. Phonon densities of states of the thorium hydrides [J]. Solid State Communications, 1977, 21(6): 603–605.
[67] DIETRICH M, GEY W, RIETSCHEL H, et al. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of Th_4H_{15} [J]. Solid State Communications, 1974, 15(5): 941–943.
[68] KUZOVNIKOV M A, TKACZ M. High-pressure synthesis of novel polyhydrides of Zr and Hf with a Th_4H_{15}-type structure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(50): 30059–30066.
[69] XIE H, ZHANG W T, DUAN D F, et al. Superconducting zirconium polyhydrides at moderate pressures [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(3): 646–651.
[70] ZHANG C L, HE X, LI Z W, et al. Superconductivity in zirconium polyhydrides with T_c above 70 K [J]. Science Bulletin, 2022, 67(9): 907–909.
[71] ABE K. High-pressure properties of dense metallic zirconium hydrides studied by *ab initio* calculations [J]. Physical Review B, 2018, 98(13): 134103.
[72] SNIDER E, DASENBROCK-GAMMON N, MCBRIDE R, et al. Synthesis of yttrium superhydride superconductor with a transition temperature up to 262 K by catalytic hydrogenation at high pressures [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(11): 117003.
[73] SOMAYAZULU M, AHART M, MISHRA A K, et al. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(2): 027001.
[74] HONG F, YANG L X, SHAN P F, et al. Superconductivity of lanthanum superhydride investigated using the standard four-probe configuration under high pressures [J]. Chinese Physics Letters, 2020, 37(10): 107401.
[75] SUN D, MINKOV V S, MOZAFFARI S, et al. High-temperature superconductivity on the verge of a structural instability in lanthanum superhydride [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 6863.
[76] GUO J N, CHEN S, CHEN W H, et al. Advances in the synthesis and superconductivity of lanthanide polyhydrides under high

pressure [J]. Frontiers in Electronic Materials, 2022, 2: 906213.
[77] ABD-SHUKOR R. Coherence length versus transition temperature of hydride-based and room temperature superconductors [J]. Results in Physics, 2021, 25: 104219.
[78] GE Y F, ZHANG F, HEMLEY R J. Room-temperature superconductivity in boron- and nitrogen-doped lanthanum superhydride [J]. Physical Review B, 2021, 104(21): 214505.
[79] KVASHNIN A G, SEMENOK D V, KRUGLOV I A, et al. High-temperature superconductivity in a Th-H system under pressure conditions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(50): 43809–43816.
[80] LI Y W, HAO J, LIU H Y, et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9948.
[81] SHAO M Y, CHEN W H, ZHANG K X, et al. High-pressure synthesis of superconducting clathratelike YH_4 [J]. Physical Review B, 2021, 104(17): 174509.
[82] GRIESSEN R, WEN H H, VAN DALEN A J J, et al. Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ films [J]. Physical Review Letters, 1994, 72(12): 1910–1913.
[83] LI B, MIAO Z L, TI L, et al. Predicted high-temperature superconductivity in cerium hydrides at high pressures [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(23): 235901.
[84] LI X, HUANG X L, CHEN W H, et al. New cage-like cerium trihydride stabilized at ambient conditions [J]. CCS Chemistry, 2022, 4(3): 825–831.
[85] SALKE N P, DAVARI ESFAHANI M M, ZHANG Y J, et al. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80−100 GPa with atomic hydrogen sublattice [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4453.
[86] 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.
[87] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 200 K discovered in superhydrides of calcium [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2863.
[88] CHEN W H, SEMENOK D V, KVASHNIN A G, et al. Synthesis of molecular metallic barium superhydride: pseudocubic BaH_{12} [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 273.
[89] LUO W, AHUJA R. *Ab initio* prediction of high-pressure structural phase transition in BaH_2 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446/447: 405–408.
[90] HOOPER J, ALTINTAS B, SHAMP A, et al. Polyhydrides of the alkaline earth metals: a look at the extremes under pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(6): 2982–2992.
[91] TSE J S, SONG Z, YAO Y S, et al. Structure and electronic properties of BaH_2 at high pressure [J]. Solid State Communications, 2009, 149(43/44): 1944–1946.
[92] ZHANG X, WANG X L, WANG Q L, et al. Hydride ion (H^-) transport behavior in barium hydride under high pressure [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(13): 8917–8923.
[93] PEÑA-ALVAREZ M, BINNS J, MARTINEZ-CANALES M, et al. Synthesis of weaire-phelan barium polyhydride [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(20): 4910–4916.
[94] SEMENOK D V, CHEN W H, HUANG X L, et al. Sr-doped superionic hydrogen glass: synthesis and properties of SrH_{22} [J]. Advanced Materials, 2022, 34(27): 2200924.
[95] BHATTACHARYYA P, CHEN W, HUANG X, et al. Imaging the meissner effect in hydride superconductors using quantum sensors [J]. Nature, 2024, 627(8002): 73–79.
[96] XIE H, YAO Y S, FENG X L, et al. Hydrogen pentagraphenelike structure stabilized by hafnium: a high-temperature conventional superconductor [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(21): 217001.
[97] 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.
[98] 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.
[99] GE Y F, ZHANG F, YAO Y G. First-principles demonstration of superconductivity at 280 K in hydrogen sulfide with low phosphorus substitution [J]. Physical Review B, 2016, 93(22): 224513.
[100] HOOPER J, TERPSTRA T, SHAMP A, et al. Composition and constitution of compressed strontium polyhydrides [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(12): 6433–6447.
[101] TANAKA K, TSE J S, LIU H. Electron-phonon coupling mechanisms for hydrogen-rich metals at high pressure [J]. Physical Review B, 2017, 96(10): 100502.
[102] SZCZĘŚNIAK R, DURAJSKI A P. Superconductivity well above room temperature in compressed MgH_6 [J]. Frontiers of

Physics, 2016, 11(6): 117406.
[103] HEIL C, DI CATALDO S, BACHELET G B, et al. Superconductivity in sodalite-like yttrium hydride clathrates [J]. Physical Review B, 2019, 99(22): 220502.
[104] LIU L L, PENG F, SONG P, et al. Generic rules for achieving room-temperature superconductivity in ternary hydrides with clathrate structures [J]. Physical Review B, 2023, 107(2): L020504.
[105] WANG H, YAO Y S, PENG F, et al. Quantum and classical proton diffusion in superconducting clathrate hydrides [J]. Physical Review Letters, 2021, 126(11): 117002.
[106] SUN Y, LV J, XIE Y, et al. Route to a superconducting phase above room temperature in electron-doped hydride compounds under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2019, 123(9): 097001.
[107] SUKMAS W, TSUPPAYAKORN-AEK P, PINSOOK U, et al. Near-room-temperature superconductivity of Mg/Ca substituted metal hexahydride under pressure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156434.
[108] ZHAO W D, DUAN D F, DU M Y, et al. Pressure-induced high-T_c superconductivity in the ternary clathrate system Y-Ca-H [J]. Physical Review B, 2022, 106(1): 014521.
[109] DU M Y, SONG H, ZHANG Z H, et al. Room-temperature superconductivity in Yb/Lu substituted clathrate hexahydrides under moderate pressure [J]. Research, 2022: 9784309.

Progress of Experimental Research on Binary Hydride Superconductors under High Pressure

GUO Jianning[1], WANG Yulong[1], ZHU Chengcheng[1], HUANG Xiaoli[1], CUI Tian[1,2]

（1. *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*;
2. *School of Physical Science and Technology*, *Ningbo University*, *Ningbo* 315211, *Zhejiang*, *China*）

Abstract: Since the discovery of superconductivity by the famous physicist Onnes in 1911, people have constantly tried to improve the superconducting transition temperature, and the room-temperature superconductors have also been a century-old dream of human beings. In the course of nearly a hundred years of research, it has constantly updated people's understanding of superconductivity, enhanced people's confidence in further improving the superconducting transition temperature and exploring the mechanism of high temperature superconductivity that scientists have discovered copper based superconductors, iron based superconductors and McMillan limit superconductors (like MgB_2). Recently, new hydrogen-rich compounds predicted theoretically and verified experimentally have shown great potential for high temperature superconductivity even room temperature superconductivity, becoming one of the best candidates for room temperature superconductors. It is worth noting that some sulfur hydrides and lanthanum hydrides have superconductivity of more than 200 K under high pressure, leading a research boom of hydrogen-rich compounds and some important theoretical and experimental results have emerged. This paper focuses on the current research progress of hydrogen-rich superconductors, summarizes the crystal structure properties and superconducting properties of new hydrogen-rich compounds from the perspective of different hydrogen structural units and hydrogen bonding characteristics. Five kinds of superconductors in hydrogen-rich compounds are introduced in this paper: interstitial type, ionic type, covalent type, cage type and molecular type, and some general rules affecting the superconducting transition temperature are summarized through comparative analysis of different types of hydrogen-rich compound superconductors. In the end, the current experimental problems to be solved and the future experimental direction are put forward.

Keywords: high-pressure superconductivity; hydrogen-rich compound; diamond anvil cell; covalent hydride; clathrate hydride; molecular hydride