DOI: 10.11858/gywlxb.20230791

高压下 Y-Si-H 体系晶体结构和超导性质的第一性原理研究

马 浩, 陈 玲, 蒋其雯, 安德成, 段德芳

（吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 物质模拟方法与软件教育部重点实验室, 吉林 长春 130012）

摘要: 采用第一性原理计算方法, 研究了三元氢化物 Y-Si-H 体系在高压下的晶体结构、电子性质及超导性质, 发现了热力学稳定的 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$, 以及热力学亚稳的 YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17}。电子性质计算表明, $YSiH_7$ 为绝缘体, YSi_2H_{13} 为半导体, 其余氢化物均具有金属特性。通过麦克米兰方程估算超导转变温度（T_c）发现, YSi_2H_{12} 具有最高的 T_c, 在 100 GPa 下为 43.5 K。YSi_2H_{14} 的动力学稳定压力可降至 40 GPa, T_c 为 23.8 K, 是 Y-Si 二元化合物中最高 T_c 的 2 倍, 说明在 Y-Si 体系中引入 H 原子可以有效地提高超导转变温度。Y_2SiH_{17} 在 100 GPa 下的 T_c 为 35.8 K。谱函数和电声耦合计算结果表明, 在 YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 中除中频振动的 H 原子诱导超导外, 低频振动的 Y 原子也起着重要作用。

关键词: 高压; 氢化物; 第一性原理; 结构预测; 超导电性

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

自 1911 年荷兰物理学家 Onnes 首次发现汞的超导现象以来, 寻找高温超导体一直是凝聚态物理领域的重要研究课题之一。根据 Bardeen-Cooper-Schrieffer（BCS）理论[1], 超导转变温度 T_c 与德拜温度成正比, 德拜温度与元素的质量成反比, 所以轻质元素是潜在的高温超导材料。氢元素作为元素周期表里最轻的元素, 理论上最有可能实现高温超导, 甚至是室温超导。氢单质在常压下表现为绝缘体, 于是 Wigner 等[2] 根据高压下晶体结构会发生相变这一性质, 预言了在极高压力下氢会由非金属相转变为金属相, 并且存在高 T_c。Dias 等[3] 在 495 GPa 的压力下观测到单质氢出现金属光泽, 但该结果存在较大的争议, 目前普遍认为在 500 GPa 以上才有可能实现氢的金属化。

单质氢的金属化需要极高的压力, 这无疑是实现高温超导的一大阻碍。为了有效降低氢金属化所需的压力, 2004 年 Ashcroft[4] 提出了“化学预压缩”原理, 即在纯氢中引入其他元素“预压缩”氢, 得到以氢为主导的材料, 使之在相对较低的压力下实现材料的金属化和高温超导。根据这一原理, 人们成功预测了一系列氢基高温超导体[5], 并且其中一些氢化物已在实验室被成功合成。比较有代表性的是共价型 H_3S 富氢高温超导体, 预测其在 200 GPa 下的 T_c 为 191～204 K[6–8]。该预测得到了 Drozdov 等[9–10] 的实验证实, 他们观测到在 155 GPa 下 H_3S 的 T_c 为 203 K, 继而引发了氢化物高温超导体的研究热潮。理论预测表明, LaH_{10} 在 210 GPa 下的 T_c 为 274～286 K[11–15], Drozdov 等[16–17] 通过实验也证实了约 170 GPa 压力下 LaH_{10} 的 T_c 为 250～260 K, 进一步增强了人们在氢化物中寻找到室温超导体的信心。实验还合成了其他笼状结构的氢化物, 如 CaH_6、YH_6 和 YH_9, 在 150～300 GPa的压力范围内, 其 T_c 超过

* **收稿日期:** 2023-11-10; **修回日期:** 2023-12-17

基金项目: 国家重点研发计划（2022YFA1402304）; 国家自然科学基金（12122405, 122741695）; 中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 马 浩（1999—）, 男, 硕士研究生, 主要从事高压下氢基高温超导材料结构与性质研究. E-mail: haoma21@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 段德芳（1982—）, 女, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与性质研究. E-mail: duandf@jlu.edu.cn

200 K[12, 18–20]。此外，还预测了层状类五角石墨烯结构 HfH_{10} 在 250 GPa压力下的 T_c 约为 230 K[21]。

目前，二元氢化物的研究几乎覆盖了整个元素周期表。三元氢化物由于其化学成分的多样性，具有更丰富的性质和更广阔的探索空间。在之前的研究中，通过将金属元素引入富含 H_2 分子的二元氢化物，成功预测了 Li_2MgH_{16} 在 250 GPa 下的 T_c 为 473 K，即 Li_2MgH_{16} 为“热”超导体，是现有理论预测 T_c 的最高记录[22–23]。此外，通过在二元氢化物中引入第 3 种元素还可以进一步降低稳定压强。理论预测显示，$LaBeH_8$ 的动力学稳定压力可以降至 20 GPa，且 T_c 越过了液氮温区（约 190 K）[24]。最近，$LaBeH_8$ 已在实验中被成功合成[25]。理论预测还发现，三元氢化物 KB_2H_8 的动力学稳定压力可降至 12 GPa[26]。因此，三元氢化物中极有可能存在低压下稳定并且具备高温超导性质的超导体。

相比于二元氢化物，三元氢化物由于多了一种元素参与反应，合成难度增加。目前已合成的三元氢化物，如 $(La,Ce)H_9$、$(La,Al)H_{10}$ 以及 $LaBeH_8$，均采取了合金掺入 H 原子的方法[25, 27–28]。H 的掺入使得原本没有超导性质的合金转变成了超导体。因此，将 H 原子掺入现有的化合物，极有可能使其转变为超导相或者提高其 T_c。

近期，Zhang 等[29] 在 Y-Si 体系的研究中预测了电子化合物 Y_3Si 在 30 和 50 GPa 下的 T_c 分别为 11.2 和 14.5 K。除了这一具有代表性的结构外，另外还发现了 YSi、YSi_2、YSi_3、Y_5Si_3、Y_2Si 5 种稳定的化合物，但它们几乎不具备超导性质。本研究以 Y-Si 化合物为基本载体，通过掺入氢原子，利用氢的低原子质量和高振动频率提高 T_c 或使其转变为超导体，采用第一性原理对 Y-Si-H 体系进行系统的结构预测、电子性质分析和 T_c 计算。

1　计算细节

采用基于密度泛函理论的随机结构搜索软件 Airss[30–31] 对三元氢化物体系 $Y_xSi_yH_z$（x=1, 2; y=1, 2; z=1, …, 20）在 150 GPa 下进行晶体结构搜索，使用第一性原理计算软件包 CASTEP[32] 对预测结构进行结构优化，在同一配比下生成的结构个数不低于 300 个。选择广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof[33–34] 作为交换关联函数。首先，开展结构的低精度搜索。在低精度搜索过程中选用超软赝势[35]，第一布里渊区的 K 点网格尺寸选为 $2\pi\times0.07$ Å^{-1}，截断能为 300 eV，以达到快速搜索的目的。然后，采用 MAGUS 软件包[36–37] 进行结构搜索，以相互验证搜索结构的准确性。结果显示，搜索结果与 Airss 搜索结果基本一致。接着，对配比焓值最低的 10 种结构进行高精度优化。优化过程中，截断能选取 800 eV，第一布里渊区的 K 点网格尺寸选为 $2\pi\times0.03$ Å^{-1}。最后，采用 VASP 进行电子结构计算，赝势采用 PAW 赝势[38]，K 点网格尺寸选为 $2\pi\times0.02$ Å^{-1}，平面波截断能选为 800 eV，能量收敛值取为 1×10^{-7} eV。此外，为了获得压力下的平衡结构，对内部原子位置进行了优化，原子残余力阈值设为 5×10^{-3} eV/ Å。对于电子-声子耦合特性和超导性质的计算，采用基于密度泛函微扰理论的 Quantum-ESPRESSO 软件包[39–40]，选用超软赝势[35]，截断能选为 80 Ry（约 1 100 eV），布里渊区的 q 点网格数量选为 5×5×5，K 点网格数量选为 20×20×20，以保证计算的准确性。

2　结果与讨论

2.1　结构预测

首先，采用随机结构搜索方法在 150 GPa 下对 Y-Si-H 体系进行变组分结构预测。为进一步研究其热力学稳定性，计算了已报道的单质和稳定的二元化合物在高压下的焓值[29]，构建热力学凸包图，如图 1 所示。图 1 中，红色实心点代表凸包上的热力学稳定结构，蓝色空心点代表偏离凸包图 15 meV/atom 以内的亚稳结构。通常来说，距凸包图 50 meV/atom 以内的化合物被认为是半稳定化合物，在特定的温度下有可能被合成并稳定存在[41–42]。在 150 GPa 下，$YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$ 均落在凸包图上，为热力学稳定化合物，不会分解为单质或者其他化合物。YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 的焓值分别偏离凸包图 4、12 和 6 meV/atom，是热力学亚稳化合物。

2.2　晶体结构

图 2 为 Y-Si-H 体系在 150 GPa 压力下的热力学稳定或者亚稳的晶体结构，其中，图 2(a)、图 2(b)、图 2(e)、图 2(f) 分别对应热力学稳定的 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$，图 2(c)、图 2(d)、图 2(g) 分别对应亚稳的 YSi_2H_{13}、Y_2SiH_{17} 和 YSi_2H_{14}。这些结构有一个共同的特点，即 Si 原子附近均存在大量的 H 原子，Si 的配位数均为 6 以上，并且大部分结构中存在 H_2 分子单元。前人总结了高压下高 T_c 富氢化合物的一般规律[12, 21]：(1) 具有高对称性结构，(2) 不存在 H_2 或 H_3 分子单元，(3) 费米面处 H 的电子态密度占比高，(4) 费米面处电子与高频声子强耦合。在 $YSiH_{18}$ 中，每个 Si 原子连接 6 个 H 原子，6 个 H 原子构成八面体包裹 Si，所有 Si－H 键等价，键长为 1.46 Å，但因为 $YSiH_{18}$ 中除 Si－H 键外还存在大量的 H_2 分子单元，所以其超导温度不会太高。相反，对于 YSi_2H_{12}，每个 H 原子都与 Si 成键，不存在 H_2 分子单元，因此可能具有较高的 T_c。

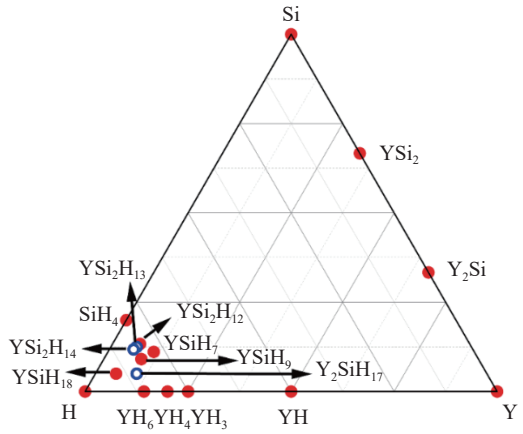


图 1　Y-Si-H 体系在 150 GPa 压力下的热力学凸包图(红色实心点表示落在凸包上的热力学稳定的化合物，蓝色空心点表示偏离凸包 15 meV/atom 以内的亚稳化合物)

Fig. 1　Thermodynamic convex hull diagram of Y-Si-H system under pressure of 150 GPa (The red solid points are represented as thermodynamically stable structures on the convex hull, and the blue hollow points are represented as metastable structures deviating from the convex hull within 15 meV/atom.)

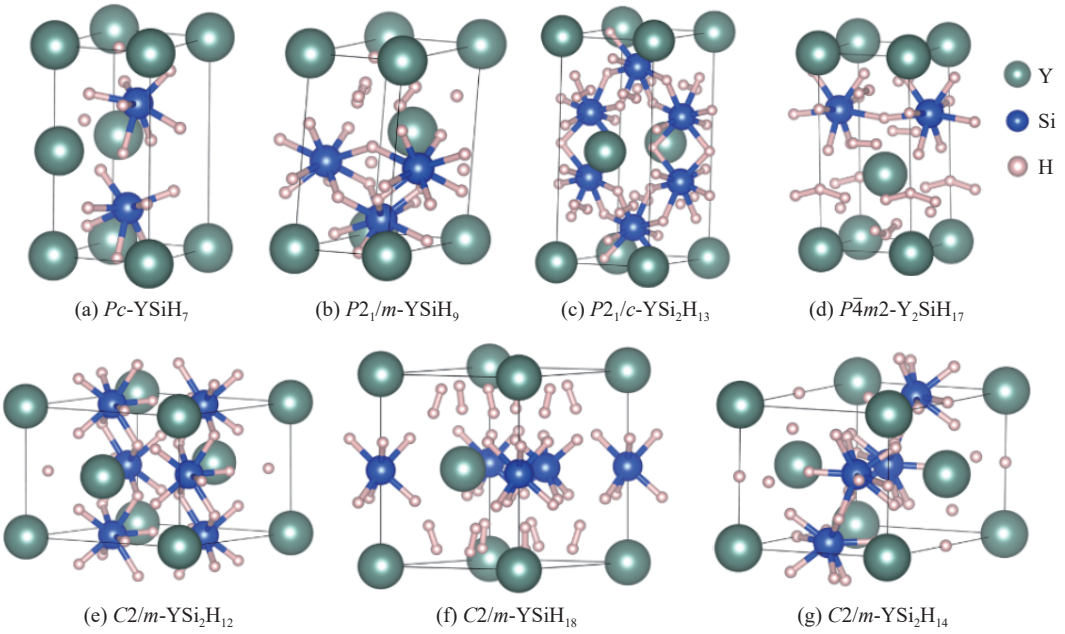


图 2　预测的热力学稳定或亚稳的三元 Y-Si-H 化合物的晶体结构

Fig. 2　Predicted crystal structure of thermodynamically stable or metastable ternary Y-Si-H compounds

2.3　合成路径分析

计算了 $Y_xSi_yH_z$ 的生成焓，包括稳定的化合物 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$ 以及亚稳化合物 YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17}，以期为实验合成提供有效的指导[43–44]。以 YH_3、Y 金属、Si 单质和 H 单质作为反应的前驱物，构建了两条不同的反应路径，式 (1)～式 (2) 为两条反应路径配平后的生成焓方程，H^{f_1} 和 H^{f_2} 分别代表路径 1 和路径 2 的生成焓。

$$H^{f_1} = H_{Y_xSi_yH_z} - [xH_{YH_3} + yH_{Si} + (z-3x)H_H] \tag{1}$$

$$H^{f_2} = H_{Y_xSi_yH_z} - [xH_Y + yH_{Si} + zH_H] \tag{2}$$

图 3 和图 4 展示了 Y-Si-H 体系化合物的生成焓与压力的关系。生成焓小于零表明目标化合物可能通过该反应路径合成，生成焓越低，合成的可能性就越大[44]。图 3 和图 4 显示，在不同的目标化合物中，H^{f_1} 和 H^{f_2} 均随着压力的增加而逐渐减小，H^{f_2} 始终小于 H^{f_1}，且在绝大多数压力范围内 H^{f_2} 和 H^{f_1} 为负值。对于稳定的化合物 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$，其分别在 50、95、80 和 80 GPa 以上时 H^{f_1} 小于零；对于亚稳化合物 YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17}，其分别在 150、90 和 100 GPa 以上时 H^{f_1} 小于零。H^{f_1} 和 H^{f_2} 均为负值表明目标化合物可能同时通过这两条反应路径合成，此时合成目标化合物的可能性大幅度增加。

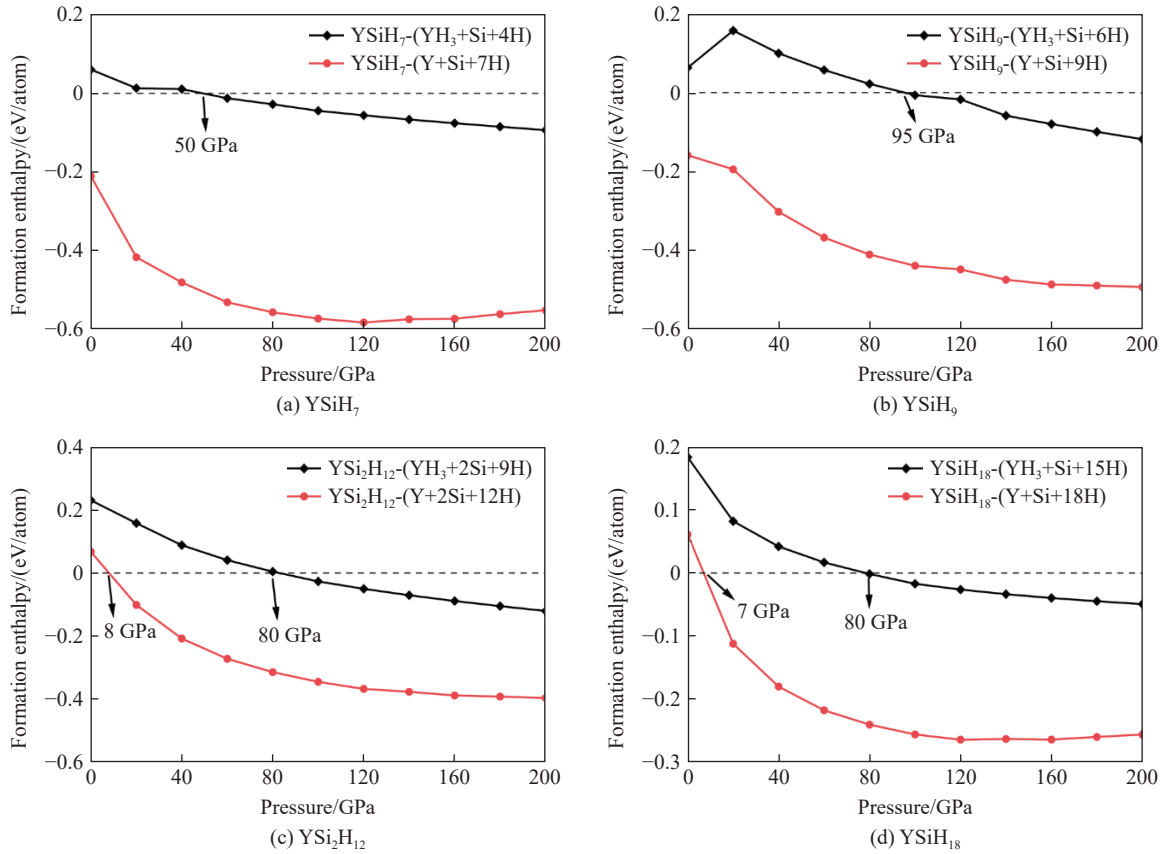
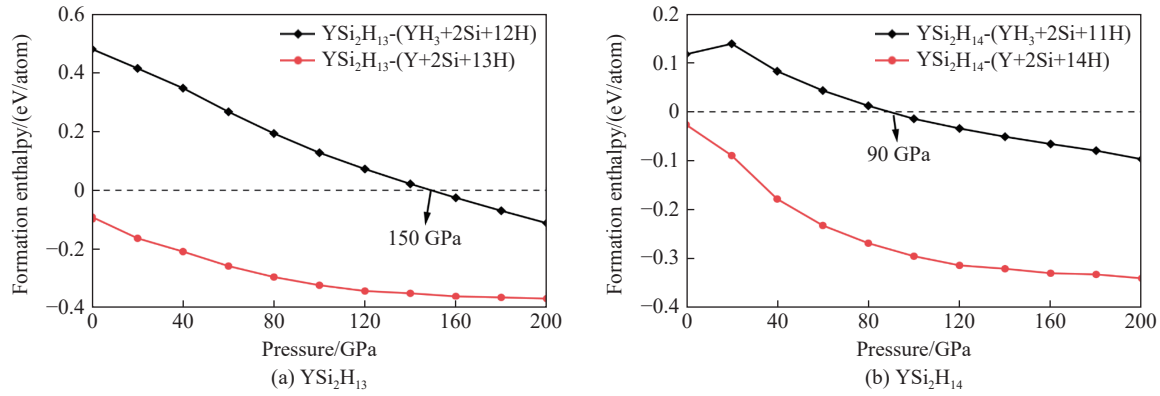
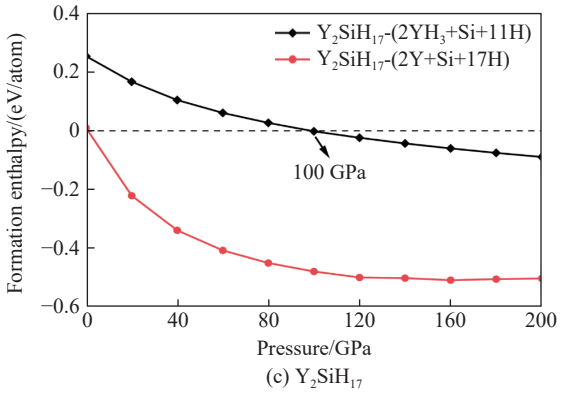


图 3　计算的 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$ 形成焓随压力的变化关系

Fig. 3　Calculated formation enthalpies of $YSiH_7$, $YSiH_9$, YSi_2H_{12} and $YSiH_{18}$ as a function of pressure





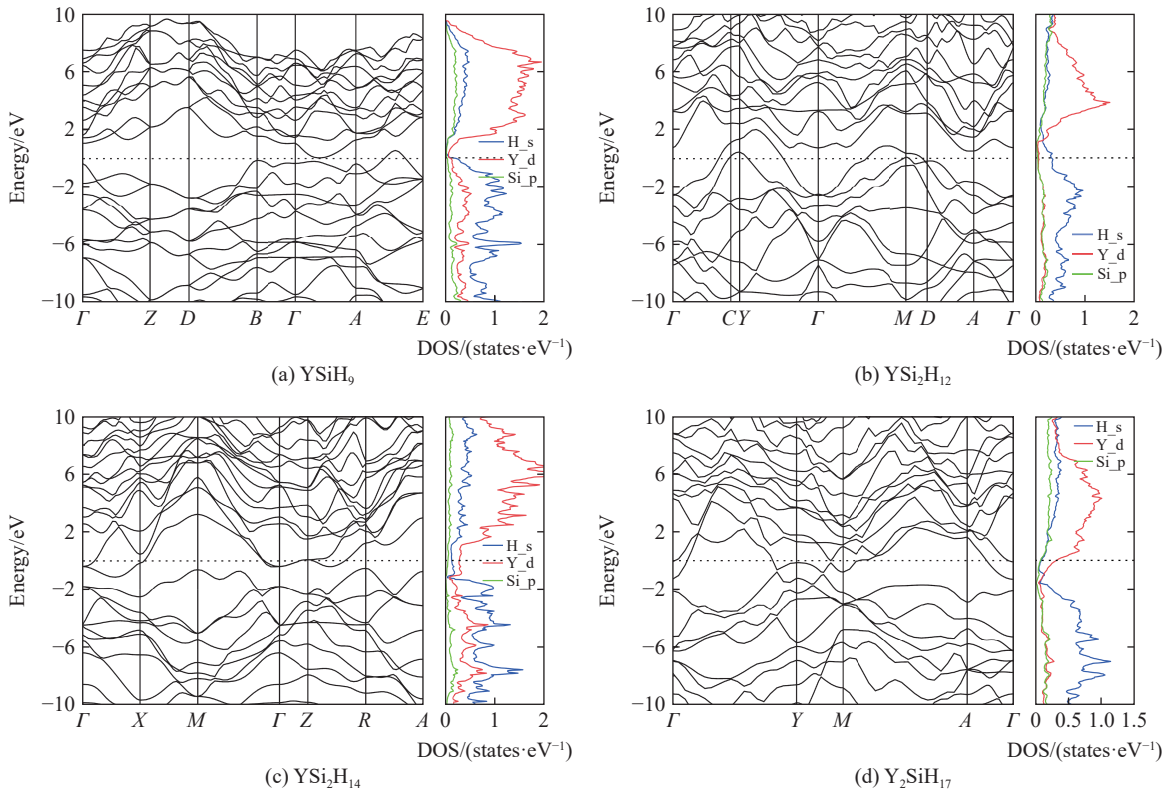
(c) Y_2SiH_{17}

图 4　计算的 YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 的形成焓随压力的变化

Fig. 4　Calculated formation enthalpies of YSi_2H_{13}, YSi_2H_{14} and Y_2SiH_{17} as a function of pressure

2.4　电子性质

为了进一步了解 Y-Si-H 体系结构的电子性质，研究其在 150 GPa 压力下的能带结构和分波态密度（partial density of states, PDOS），结果如图 5 和图 6 所示。图 6(a) 显示，$YSiH_{18}$ 的能带穿越费米能级，但是在费米能级附近仅有少量电子，可能不利于提高 T_c。图 6(b) 显示，$YSiH_7$ 的能带在费米能级附近存在一个 3 eV 的能隙，表明 $YSiH_7$ 是绝缘体，在此条件下不具备导电性质。图 6(c) 显示，YSi_2H_{13} 虽有能带穿过费米能级，但是从 PDOS 可以看出，费米能级处基本无电子占据，在 Γ 点附近存在空穴型费米面口袋，口袋顶部接近导带的电子口袋底部，表明 YSi_2H_{13} 具有半金属特性。因此，对 $YSiH_7$ 和 YSi_2H_{13} 不做后续研究。其余结构的能带图均显示有能带越过费米能级。图 5(a) 显示，$YSiH_9$ 的能带沿 Γ-A 方向存在一个电子口袋，口袋底部靠近费米能级，其他区域的能带则存在较宽的能隙。对于 YSi_2H_{12}（见图 5(b)），



(a) $YSiH_9$　(b) YSi_2H_{12}

(c) YSi_2H_{14}　(d) Y_2SiH_{17}

图 5　$YSiH_9$、YSi_2H_{12}、YSi_2H_{14}、Y_2SiH_{17} 在 150 GPa 压力下的能带结构和分波态密度

Fig. 5　Band structure and discrete electron state density of (a) $YSiH_9$, (b) YSi_2H_{12}, (c) YSi_2H_{14}, (d) Y_2SiH_{17} under pressure of 150 GPa

沿着 *M-D* 方向能带在费米能级附近发生交叉，并且从态密度图上看，费米能级附近存在电子占据，表明 YSi_2H_{12} 具有较好的金属性质。此外，YSi_2H_{12} 中 H 原子在费米能级处占据最大的电子态密度（大于 0.7），由于 H 原子在费米能级处占据高的电子态密度对于提高 T_c 十分有利[21]，因此YSi_2H_{12} 可能是潜在的高温超导体。YSi_2H_{14} 的能带结构沿 *Γ-Z-R* 方向（见图 5(c)）和 Y_2SiH_{17} 的能带结构沿 *Y-M-A* 方向（见图 5(d)）均在费米能级附近出现平带，这种电子结构提高了费米能级附近的电子占据，有利于提高 T_c。另外，值得注意的是，YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 结构中 Y 原子的 d 轨道的电子态密度在费米面处占主导（约占 0.59 和 0.61）。最近的研究表明，过渡金属的 d 轨道电子对超导性质的形成也有帮助[45–46]。

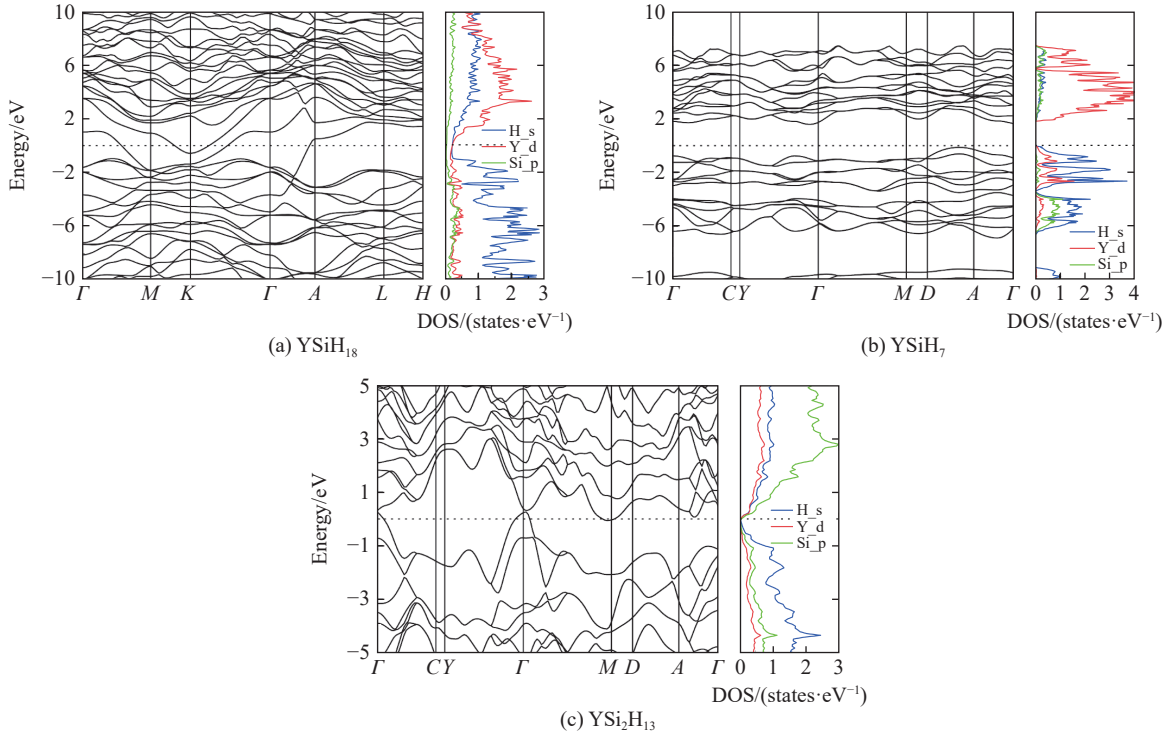


图 6　$YSiH_{18}$、$YSiH_7$、YSi_2H_{13} 在 150 GPa 压力下的能带结构和分波态密度

Fig. 6　Band structure and discrete electron state density of $YSiH_{18}$, $YSiH_7$, YSi_2H_{13} under pressure of 150 GPa

2.5　超导性质

Allen 等[47] 对 Mc Millan 方程进行了简化，当$\lambda << 1.5$ 时，超导转变温度为

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

当$\lambda > 1.5$ 时

$$T_c = \frac{f_1 f_2 \omega_{\log}}{1.2}\exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \tag{4}$$

$$f_1 = \sqrt[3]{1+\left(\frac{\lambda}{2.46(1+3.8\mu^*)}\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad f_2 = 1+\frac{\left(\frac{\overline{\omega}_2}{\omega_{\log}}-1\right)\lambda^2}{\lambda^2+\left[1.82(1+6.3\mu^*)\frac{\overline{\omega}_2}{\omega_{\log}}\right]^2} \tag{5}$$

$\overline{\omega}_2$、$\omega_{\log}$和λ可以分别表示为

$$\overline{\omega}_2 = \sqrt{\frac{2}{\lambda}\int \alpha^2 F(\omega)\omega \mathrm{d}\omega} \tag{6}$$

$$\omega_{\log}=\exp\left[\frac{2}{\lambda}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega}\alpha^2F(\omega)\ln\omega\right] \tag{7}$$

$$\lambda=2\int_0^{\infty}\frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega}\mathrm{d}\omega \tag{8}$$

式中：$\omega_{\log}$ 为声子频率的对数平均值，λ为电声耦合常数，μ^*为有效的库伦作用势，$\overline{\omega}_2$ 为声子频率平方的平均值。

针对上述具有金属性质的结构，计算其声子谱、谱函数和电声耦合常数λ。对于氢化物，μ^*一般取0.10～0.13，本研究中 μ^*= 0.13，计算得到的 T_c 列于表 1。表 1 显示，YSi_2H_{12} 在 100 GPa 下的 T_c 为 43.5 K，超过了麦克米兰极限，是该体系超导转变温度的最高值，该超导转变温度与费米能级处 H 原子的电子占主导有很大的关系。另外，费米能级处 Y 原子的 d 轨道电子占主导地位的 YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 也拥有较高的 T_c。Y_2SiH_{17} 在 100 GPa 下的 T_c 可达 35.8 K。YSi_2H_{14} 的动力学稳定压力可降至 40 GPa，并且 T_c 高达 23.8 K，已接近同等压力下 Y-Si 二元化合物中 T_c 最高的 Y_3Si 的 2 倍（Y_3Si 的 T_c 约为 14 K）。由此可见，H 的掺入可以有效地提高 Y-Si 体系的超导转变温度。对于 $YSiH_{18}$，H 原子主要以 H_2 分子的形式出现，致使费米能级处仅有少量氢电子占据，其 T_c 值仅为 1.9 K。

表 1　Y-Si-H 体系各结构在不同压力下的 H 原子的 s 轨道和 Y 原子的 d 轨道在费米面处的态密度（N_{Ef}）、平均声子频率的对数（$\omega_{\log}$）、电声耦合参数（λ）和超导转温度（T_c）

Table 1　Density of state (N_{Ef}) of the s orbital H and the d orbital Y at the Fermi surface, logarithm of average phonon frequency $\omega_{\log}$, electroacoustic coupling parameter λ, and superconducting transition temperature T_c for each structure of Y-Si-H system under different pressures

Compound	Phase	Pressure/GPa	N_{Ef}/(states·eV^{-1})		$\omega_{\log}$/K	λ	T_c/K
			s orbital of H	d orbital of Y			
$YSiH_9$	$P2_1/m$	150	0.15	0.50	951	0.60	15.3
$YSiH_{18}$	$P312$	150	0.11	0.11	605	0.43	1.9
YSi_2H_{12}	$C2/m$	150	0.28	0.06	1 117	0.68	28.4
YSi_2H_{12}	$C2/m$	100	0.32	0.07	954	0.87	43.5
YSi_2H_{14}	$C2/m$	150	0.10	0.31	842	0.55	9.7
YSi_2H_{14}	$C2/m$	100	0.09	0.33	776	0.58	11.5
YSi_2H_{14}	$C2/m$	40	0.10	0.44	419	0.97	23.8
Y_2SiH_{17}	$P\bar{4}m2$	150	0.13	0.28	873	0.78	31.6
Y_2SiH_{17}	$P\bar{4}m2$	100	0.13	0.30	694	0.92	35.8

影响 T_c 的因素很多，其中电声耦合常数的大小直接影响 T_c。一般来说，电声耦合常数越大，T_c 也就越高。为了进一步确定诱导 $YSiH_9$、YSi_2H_{12}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 超导的原因，计算了它们在各自最低动力学稳定压力下的声子谱、声子态密度、谱函数和电声耦合常数，如图 7 所示。图 7(a)、图 7(c) 和图 7(d) 显示，$YSiH_9$、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 在高频区域（大于 3 000 cm^{-1}）存在孤立平坦的声子谱，对应 H_2 分子的拉伸振动模式，由此证明了 H_2 分子单元的存在。$YSiH_9$ 的声子谱显示，第 11 支声子频率（声子频率范围 500～1 000 cm^{-1}）在 Γ 点和 B 点附近明显降低，出现了声子软化现象，并且在该声子频率范围内 λ快速增加。另外，高频 H_2 分子的拉伸振动对λ基本没有贡献。YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 的λ在低频区分别增加了 55.7% 和 46.2%，从声子态密度（phonon density of states, PHDOS）中可知，在该频率区域中分布着 Y 原子与 H 原子的振动模式，除 H 原子外，Y 原子也参与到电声耦合作用当中，因此 Y 原子对超导也起着重要作用。考虑 YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 的费米能级处 Y 的 d 轨道电子占据主导作用，推测在费米能级附近 Y 的 d 轨道电子占据可能会诱发高的超导转变温度。对于 YSi_2H_{12}（见图 5(b)），λ在声子振动的中高频区域快速增加，对应的频率主要来自 H 原子的振动，因此，YSi_2H_{12} 的λ主要源于中高频 H 原子的贡献。

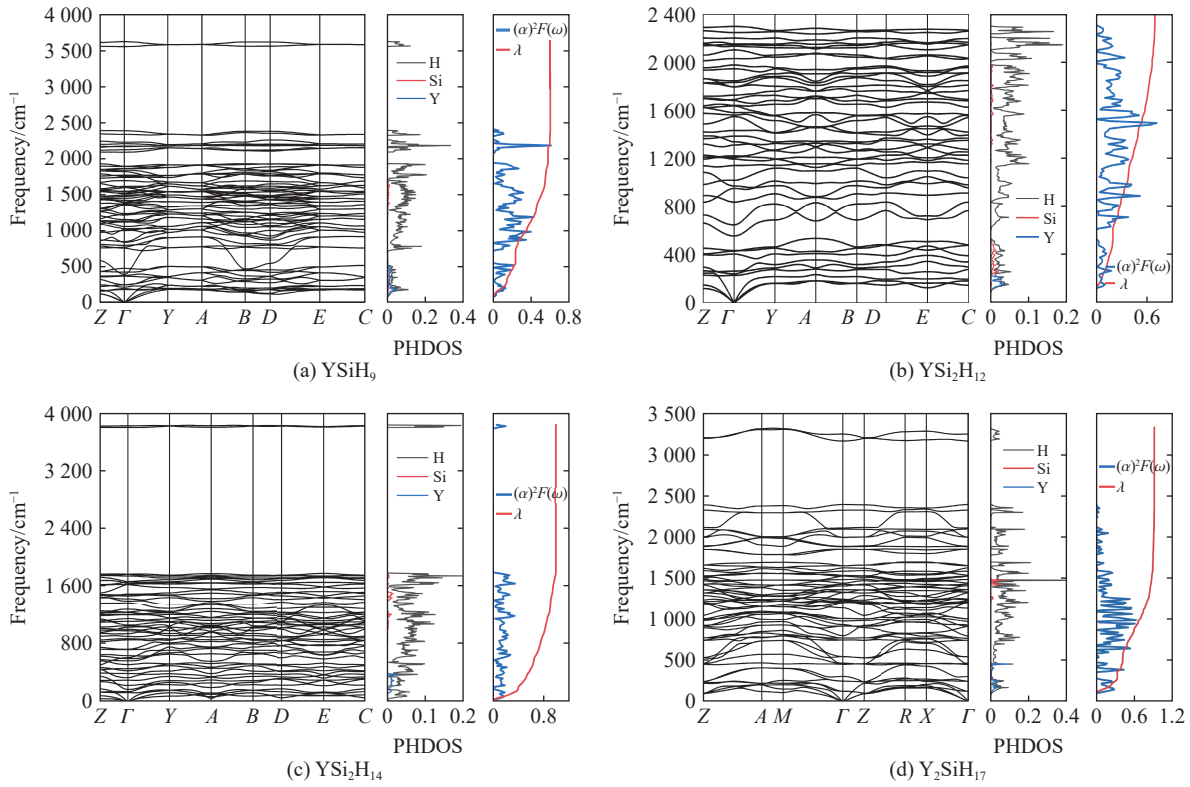


图 7　$YSiH_9$、YSi_2H_{12}、YSi_2H_{14}、Y_2SiH_{17} 分别在 150、150、40 和 100 GPa 下的声子谱、声子态密度、谱函数$\alpha^2F(\omega)$和电声耦合常数λ

Fig. 7　Phonon spectra, phonon state density, spectral function $\alpha^2F(\omega)$, electroacoustic coupling and λ at 150, 150, 40 and 100 GPa of (a) $YSiH_9$, (b) YSi_2H_{12}, (c) YSi_2H_{14}, (d) Y_2SiH_{17}, respectively

2.6　稳定性分析

化合物的性质与组分之间存在密不可分的关系[48]，对比 $YSiH_9$、Y_2SiH_{17} 与 YSi_2H_{12}、YSi_2H_{14} 的最低动力学稳定压力发现，当 Si 原子的含量增加时，其动力学稳定压力随之降低，尤其是 YSi_2H_{14}，它在 40 GPa 下仍保持动力学稳定，因此，可以认为 Si 原子含量的增加可以有效降低动力学稳定所需的压力。

通过计算预测化合物的弹性常数C_{ij}，检验其在最低动力学稳定压力下的弹性稳定性。经计算，$YSiH_9$ 在 150 GPa 下的弹性常数矩阵为

$$\boldsymbol{C}_{YSiH_9}=\begin{pmatrix} 743.0 & 385.1 & 375.6 & & 30.9 & \\ 385.1 & 905.0 & 384.0 & & 12.3 & \\ 375.6 & 384.0 & 758.3 & & -24.5 & \\ & & & 249.0 & & 83.8 \\ 30.9 & 12.3 & -24.5 & & 203.4 & \\ & & & 83.8 & & 174.7 \end{pmatrix}$$

Y_2SiH_{17} 在 100 GPa 下的弹性常数矩阵为

$$\boldsymbol{C}_{Y_2SiH_{17}}=\begin{pmatrix} 579.1 & 310.1 & 233.9 & & & \\ 310.1 & 579.1 & 233.9 & & & \\ 233.9 & 2339 & 723.9 & & & \\ & & & 95.6 & & \\ & & & & 95.6 & \\ & & & & & 123.1 \end{pmatrix}$$

YSi_2H_{12} 在 100 GPa 下的弹性常数矩阵为

$$\boldsymbol{C}_{\mathrm{YSi_2H_{12}}}=\begin{pmatrix} 635.1 & 165.7 & 312.2 & & -36.0 & \\ 165.7 & 645.9 & 322.3 & & 41.4 & \\ 312.2 & 322.3 & 641.6 & & -21.2 & \\ & & & 153.5 & & -9.5 \\ -36.0 & 41.4 & -21.2 & & 178.9 & \\ & & & -9.5 & & 154.2 \end{pmatrix}$$

YSi_2H_{14} 在 40 GPa 下的弹性常数矩阵为

$$\boldsymbol{C}_{\mathrm{YSi_2H_{14}}}=\begin{pmatrix} 304.0 & 119.6 & 162.9 & & 7.1 & \\ 119.6 & 284.1 & 93.0 & & -12.6 & \\ 162.9 & 93.0 & 373.7 & & 30.7 & \\ & & & 27.6 & & -4.9 \\ 7.1 & -12.6 & 30.7 & & 55.5 & \\ & & & -4.9 & & 47.4 \end{pmatrix}$$

波恩稳定性判据为[49]

$$C_{11}>|C_{12}|,\quad 2C_{13}^2<C_{33}(C_{11}+C_{12}),\quad C_{44}>0,\quad C_{66}>0 \tag{9}$$

劳厄群为 4/*mmm* 的 Y_2SiH_{17} 属于正交类晶体结构，拥有 6 个独立的C_{ij}。从 100 GPa 下 Y_2SiH_{17} 的弹性矩阵可以看出，C_{ij}满足上述判据，表明 Y_2SiH_{17} 在 100 GPa 下是力学稳定的。$YSiH_9$、YSi_2H_{14} 和 YSi_2H_{12} 均为单斜晶系，拥有 13 个独立的弹性常数，研究低对称性晶体时，通常采用检验弹性矩阵的所有特征值均为正来验证弹性稳定性[49]。$YSiH_9$、YSi_2H_{14} 和 YSi_2H_{12} 的弹性矩阵满足特征值均为正的判定标准，因此，所预测的化合物在其最低动力学稳定压力下仍保持着力学稳定。

3　结　论

采用第一性原理计算方法，在 150 GPa 下对 Y-Si-H 体系进行了多种化学配比的结构搜索，确定了热力学稳定的 $YSiH_7$、$YSiH_9$、YSi_2H_{12} 和 $YSiH_{18}$ 结构，以及亚稳的 YSi_2H_{13}、YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 结构。电子性质计算表明，除 $YSiH_7$ 为绝缘体、YSi_2H_{13} 为半金属外，其他氢化物均具有金属性，是潜在的超导体。电声耦合计算表明，在相同压力下，相对于 Y-Si 二元化合物中具备最高超导转变温度的 Y_3Si，YSi_2H_{14} 的超导转变温度约为 Y_3Si 的 2 倍，因此，H 原子的介入有利于提升 Y-Si 体系的超导转变温度。对 YSi_2H_{14} 和 Y_2SiH_{17} 的超导性质研究表明，Y 原子的 d 轨道电子在费米能级处占据主导和 Y 原子的低频振动强化电子-声子耦合均对超导温度的提升起着重要作用。

参考文献：

[1] COOPER L N. Microscopic quantum interference in the theory of superconductivity [J]. Science, 1973, 181(4103): 908–916.

[2] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 1935, 3(12): 764–770.

[3] DIAS R P, SILVERA I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. Science, 2017, 355(6326): 715–718.

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

[5] 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.

[6] 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.

[7] DUAN D F, HUANG X L, TIAN F B, et al. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B,

2015, 91(18): 180502.

[8] BERNSTEIN N, HELLBERG C S, JOHANNES M D, et al. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why [J]. Physical Review B, 2015, 91(6): 060511.

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 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.

[13] WANG C Z, YI S, CHO J H. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of compressed LaH_{10} [J]. Physical Review B, 2019, 100(6): 060502.

[14] 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.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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.

[20] 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.

[21] XIE H, YAO YS, FENG X L, et al. Hydrogen pentagraphenelike structure stabilized by hafnium: a high-temperature conventional superconductor [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(21): 217001.

[22] 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.

[23] 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.

[24] ZHANG Z H, CUI T, HUTCHEON M J, et al. Design principles for high-temperature superconductors with a hydrogen-based alloy backbone at moderate pressure [J]. Physical Review Letters, 2022, 128(4): 047001.

[25] SONG Y G, BI J K, NAKAMOTO Y, et al. Stoichiometric ternary superhydride $LaBeH_8$ as a new template for high-temperature superconductivity at 110 K under 80 GPa [J]. Physical Review Letters, 2023, 130(26): 266001.

[26] GAO M, YAN X W, LU Z Y, et al. Phonon-mediated high-temperature superconductivity in the ternary borohydride KB_2H_8 under pressure near 12 GPa [J]. Physical Review B, 2021, 104(10): L100504.

[27] BI J K, NAKAMOTO Y, ZHANG P Y, et al. Giant enhancement of superconducting critical temperature in substitutional alloy (La, Ce)H_9 [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 5952.

[28] CHEN S, QIAN Y C, HUANG X L, et al. High-temperature superconductivity up to 223 K in the Al stabilized metastable hexagonal lanthanum superhydride [J]. National Science Review, 2024, 11(1): nwad107.

[29] ZHANG J R, CHEN G, LIU H Y. Stable structures and superconductivity in a Y-Si system under high pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(42): 10388–10393.

[30] PICKARD C J, NEEDS R J. *Ab initio* random structure searching [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, 23(5): 053201.

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

[32] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie−Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567–570.

[33] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals [J]. Physical Review B, 1993, 48(17): 13115.

[34] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169–11186.

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

[36] GAO H, WANG J J, HAN Y, et al. Enhancing crystal structure prediction by decomposition and evolution schemes based on graph theory [J]. Fundamental Research, 2021, 1(4): 466–471.

[37] XIA K, GAO H, LIU C, et al. A novel superhard tungsten nitride predicted by machine-learning accelerated crystal structure search [J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 817–824.

[38] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.

[39] BARONI S, DE GIRONCOLI S, DAL CORSO A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. Reviews of Modern Physics, 2001, 73(2): 515–562.

[40] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(39): 395502.

[41] VIKRAM, SAHNI B, BARMAN C K, et al. Reply to “comment on ‘accelerated discovery of new 8-electron half-heusler compounds as promising energy and topological quantum materials’” [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(3): 2245–2246.

[42] XIAO H, DAN Y, SUO B B, et al. Comment on “accelerated discovery of new 8-electron half-heusler compounds as promising energy and topological quantum materials” [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(3): 2247–2249.

[43] CHEN M W, YING P, LIU C. Research progress of high hardness B-C-O compounds [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 111: 106086.

[44] LIU C, LIU L Y, YING P. Stability, deformation, physical properties of novel hard B_2CO phases [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(20): 9231–9245.

[45] QUAN Y D, LEE K W, PICKETT W E. MoB_2 under pressure: superconducting Mo enhanced by boron [J]. Physical Review B, 2021, 104(22): 224504.

[46] PEI C Y, ZHANG J F, WANG Q, et al. Pressure-induced superconductivity at 32 K in MoB_2 [J]. National Science Review, 2023, 10(5): nwad034.

[47] ALLEN P B, DYNES R. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed [J]. Physical Review B, 1975, 12(3): 905.

[48] 刘超, 应盼. 压力和碳含量调控 BC_xO 化合物物理性质的机理研究 [J]. 高压物理学报, 2021, 35(6): 061101.
LIU C, YING P. Mechanism of pressure and carbon content regulating physical properties of BC_xO compounds [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(6): 061101.

[49] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems [J]. Physical Review B, 2014, 90(22): 224104.

Ab Initio Calculation Principles Study of Crystal Structure and Superconducting Properties of Y-Si-H System under High Pressure

MA Hao, CHEN Ling, JIANG Qiwen, AN Decheng, DUAN Defang

（*State Key Laboratory of Superhard Materials*, *International Center for Computational Method* & *Software*, *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*）

Abstract: Using first principles density functional theory calculations, the crystal structure, electronic properties, and superconductivity characteristics of the ternary hydride Y-Si-H system under high pressure were investigated. The study revealed the existence of thermodynamically stable phases, including $YSiH_7$, $YSiH_9$, YSi_2H_{12}, and $YSiH_{18}$, and thermodynamically metastable phases, namely YSi_2H_{13}, YSi_2H_{14}, and Y_2SiH_{17}. Electronic properties calculations showed that $YSiH_7$ is insulator and YSi_2H_{13} is semiconductor, while the remaining hydrides exhibit metallic properties. Superconducting transition temperatures (T_c) were estimated using the McMillan equation, with YSi_2H_{12} hosting the highest T_c of 43.5 K at 100 GPa. The dynamic stable pressure of YSi_2H_{14} can be reduced to 40 GPa, and its T_c is 23.8 K which is twice the highest T_c among binary Y-Si compounds, indicating that introducing H atom into Y-Si system can effectively increase the superconducting transition temperature. Y_2SiH_{17} exhibits a T_c of 35.8 K at 100 GPa. Spectral function and electron-phonon coupling calculations suggested that in YSi_2H_{14} and Y_2SiH_{17}, in addition to the H-induced superconductivity from mid-frequency vibrations, low-frequency vibrations of Y also play a significant role for superconductivity.

Keywords: high pressure；hydride；first principles；structure prediction；superconductivity