DOI: 10.11858/gywlxb.20230842

高压极端条件下的富氢高温超导体

陈胤圻, 王洪波

（吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012）

摘要: 自从在汞中发现 4.2 K 的超导转变温度以来, 寻找室温超导体一直是凝聚态物理领域的研究热点。近年来, 科学家在高压极端条件下发现了以共价型 H_3S（T_c=203 K）和离子型 LaH_{10}（T_c=250 K）、CaH_6（T_c=215 K）为代表的系列高温超导体, 先后刷新了超导转变温度纪录, 这些工作开启了学界在富氢化合物中寻找室温超导体的新篇章。本文重点介绍了目前高压下二元和三元富氢高温超导体的理论模拟以及实验制备和表征方面的相关研究进展, 分析在富氢化合物中发现室温超导体面临的挑战和可能途径, 为实现室温超导做出基础性贡献。

关键词: 高压极端条件; 富氢超导体; 晶体结构预测; 金刚石对顶砧

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

超导体具有零电阻、完全抗磁性、超导隧道效应等优异的性质, 在电子、电力、储能、医疗、交通等领域具有非常广阔的应用前景。自从 1911 年荷兰科学家 Onnes[1] 发现汞在 4.2 K 时具有超导电性以来, 提高超导转变温度（T_c）一直是凝聚态物理领域的热点研究课题。早期的研究主要集中在元素超导体、合金超导体、氧化物超导体等。在此期间, T_c 仅由 4.2 K（汞）提升至 23.2 K（Nb_3Ge）[2]。1986 年, 德国物理学家 Bednorz 和瑞士物理学家 Müeller 发现了钙钛矿结构铜氧化合物 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 的 T_c 高达 35 K[3], 这一发现拉开了在铜基化合物中寻找高温超导体的序幕。次年, 中国科学院物理研究所赵忠贤等[4] 和 Wu 等[5] 分别独立制备了 T_c 超过 90 K 的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导体系, 突破了液氮温区。除此之外, 中国科学技术大学 Wu 等[6] 于 2009 年在铁基钐掺杂 SrFeAsF 中发现了 T_c 低至 56 K 的超导转变。1994 年, 科学家在压缩的铜基超导体 $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+g}$ 中观测到了 T_c 为 164 K（31 GPa）的超导电性, 创造了新的超导温度记录, 该记录在整个超导领域保持了 20 年[7]。直到 2014 年, 科学家终于在富氢化合物中取得了进一步的突破。

超导机制不清晰是阻碍高温超导体探索的一个重要因素。1957 年, 美国物理学家 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 建立了微观超导机制, 即 BCS 理论[8]。BCS 理论将超导现象看作一种宏观量子效应, 在超导态时金属中自旋和动量相反的电子可以形成“库珀对”, 配对所需的吸引力是由晶格振动为媒介的间接相互作用导致的, 电子配对形成库珀对后, 可以无损耗地在晶格中运动。根据解释机制的不同, 超导体可以分为两类: 一类是不能用 BCS 理论解释的非常规超导体, 如前文介绍的铜基和铁基超导体; 另一类是可以用 BCS 理论解释的常规超导体, 由于常规超导体的超导机制比较清晰, 因此近些年学界对室温超导体的探索主要聚焦于常规超导体。

根据 BCS 理论, 金属材料的德拜温度越高, 其 T_c 就越高, 而德拜温度又与原子质量成反比。因此, 轻质元素或者轻质元素化合物是潜在的高温超导体。氢是宇宙中含量最丰富、质量最轻的元素。早在 1935 年 Wigner 等[9] 指出, 分子固体氢在高压下可以转变为单原子相金属氢。1968 年, Ashcroft[10] 根据 BCS 理论提出, 金属氢是一种潜在的高温超导体, 这一预测激起了学界对金属氢的研究热潮。

* **收稿日期:** 2023-10-31; **修回日期:** 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金（12374007）; 中国科学院战略性先导科技专项（XDB33000000）

作者简介: 陈胤圻（1997—）, 男, 硕士, 主要从事高压下富氢超导体研究. E-mail: yinqi23@mails.jlu.edu.cn

通信作者: 王洪波（1981—）, 男, 教授, 主要从事高压下富氢超导体研究. E-mail: whb2477@jlu.edu.cn

1989 年, Barbee 等[11] 预测, 氢在大约 400 GPa 的超高压条件下实现金属化转变, 理论 T_c 为 (230±85) K。2007 年 Pickard 等[12] 和 2011 年 McMahon 等[13] 分别预测, 分子相氢在约 500 GPa 条件下将转变为聚合原子相金属氢($I4_1/amd$), 其理论 T_c 在 500 GPa 超高压下可高达 350 K。氢金属化的实验研究也逐步取得了显著的成果。Dias 等[14] 在 495 GPa 超高压下, 根据样品对光的反射率测量结果, 推测氢实现了金属化转变。然而, 这一工作发表后引起了广泛争议。2019 年, Eremets 等[15] 通过电输运性质和拉曼光谱测量结果揭示, 氢在 350 GPa 左右转变为半金属(semimetal)态, 在 440 GPa 可能转变为金属氢。2020 年, Loubeyre 等[16] 通过红外吸收光谱发现, 在 425 GPa 时氢的带隙降至 0.1 eV, 认为可能实现了金属化。迄今为止, 在压强高达 500 GPa 的极端条件下, 仍然没有实验获得金属氢的确切证据。

1970 年, Satterthwaite 等[17] 在 Th_4H_{15} 中观测到了 T_c 为 8 K 的超导电性, 提出富氢化合物也可能是高温超导体的观点。1971 年, Gilman[18] 基于 LiH_2F 的研究提出, 在富氢化合物中, 由于非氢元素对氢的预压作用, 可以在低压强下获得金属氢。然而, 这两项工作提出后并没有引起广泛关注。直到 2004 年, Ashcroft[19] 进一步提出了“化学预压缩”观点, 才开启了在富氢化合物中寻找高温超导体的时代。本文将聚焦高压下富氢高温超导体的主要研究进展, 并展望未来在富氢化合物中探索室温超导体的挑战和可能途径。

1　二元氢基超导体

常压条件下, 超导氢化物的温度都非常低, 如 Th_4H_{15}[17]、PdH[20–21] 和 $NbH_{0.69}$[22] 中观测到的 T_c 大约只有 10 K。2004 年, Ashcroft[19] 预言, 高压下第Ⅳ主族富氢化合物(如 CH_4、SiH_4 等)可能是高温超导体的候选体系, 自此学界开启了在高压条件下寻找富氢高温超导体的新篇章。在寻找高温超导体的进程中, 理论计算起到了至关重要的作用。受计算集群、计算方法等因素的限制, 早期的理论计算主要集中于常规化学计量比的研究, 如 SiH_4[23]、GeH_4[24]、SnH_4[25]、GaH_3[26]、HCl[27]、HBr[27–28] 等, 这些超导体的理论 T_c 普遍低于 100 K。德国马普所 Eremets 团队利用金刚石对顶砧高压实验技术观测到了 SiH_4[29] 和 PH_3[30] 的 T_c 分别达到 17 和 100 K, 但实验超导电性是否源于初始加载样品仍存在很大的争议, 人们普遍认为样品发生了分解, 但具体实验产物至今没有弄清楚。

自提出氢化物可能是高温超导体之后的 40 多年时间里, 该领域并没有取得重要进展。直到 2014 年, 科学界才在非金属与氢形成的共价氢化物中取得了标志性成果。吉林大学马琰铭教授团队[31] 利用自主研发的 CALYPSO 晶体结构预测软件在理论上提出, 自然界里广泛存在的 H_2S 在高压下可以稳定存在, 并预言 H_2S 在 100 GPa 压强下将发生金属化, 转变为高温超导体, 其 T_c 为 80 K。该理论工作引领了后续德国马普所 Eremets 团队针对 H_2S 的高压实验研究工作[32], 并且验证了 H_2S 超导体的 T_c 为 80 K 的预言, 同时偶然发现了另外一个全新的高温超导态, 其 T_c 高达 203 K, 创造了 T_c 的新记录, 如图 1 所示。同时, 崔田教授团队 Duan 等[33] 设计了 H_3S 化合物, 其高压下的理论 T_c 约为 200 K, 与实验观测到的 T_c 高度一致。后续的同步辐射 X 射线衍射实验证实[34–35], T_c 为 203 K 的超导体不再是 H_2S, 而是其分解产物 H_3S。H_3S 的发现是富氢高温超导体研究的一个标志性事件, 创造了当时 T_c 的新纪录。在 H_3S 的晶体结构中, H 和 S 形成强共价键, 每个 S 与 6 个 H 形成 6 配位成键位型, S 和 H 均对超导产生了至关重要的作用。截至目前, 在非金属与氢构成的富氢化合物中还没有获得进一步的突破。

相对于由非金属元素和氢元素构成的共价型富氢化合物, 由金属元素和氢元素形成的离子型富氢化合物的种类和数量更多, 为寻找高温超导体提供了更多的选择。高压极端条件下, LiH_6[36]、NaH_7[37]、FeH_5[38]3 种高度富氢化合物率先被合成, 然而, 它们仍然是绝缘体。最近, BaH_{12}[39] 也在高温高压条件下被合成, 并展现了金属行为, 然而其 T_c 仅有 20 K。这主要是因为, 在这些化合物的晶体结构中, 氢以单原子、H_2 分子或 H_3^+ 离子形式存在, 氢的电子占据着远离费米能级的低能级价键轨道, 导致它们均不是优秀的超导体甚至是绝缘体。早于 2012 年, 马琰铭教授研究团队[40] 利用自主研发的 CALYPSO 晶体结构软件模拟金属钙掺杂分子氢, 发现高压下钙原子的电子转移至氢分子的反键态轨道, 导致氢分子发生解离, 形成了一种新型的富氢化合物 CaH_6。如图 2(a) 所示, 在该化合物的晶体结构中, 氢原子

间以共价键构成笼状结构，钙原子位于氢笼结构单元的中心，与氢笼呈离子键相互作用。在此类氢笼合物结构中，氢原子已经实现聚合，形成原子氢的子结构，氢在费米面的态密度占据主导作用，其理论 T_c 高达 235 K。实际上，在该结构中，已经获得了原子相的金属氢。该工作创立了氢笼合物是高温超导体的学术思想。这一突破性预言也开启了在金属氢化物中寻找高温超导体的时代，但遗憾的是，CaH_6 长期没有被实验证实。继 CaH_6 的理论预言之后，2015 年和 2017 年，马琰铭研究团队又相继将此学术思想拓展到了镁-氢化合物[41] 和稀土族金属（RE）富氢化合物[42] 的研究中，除了发现与 CaH_6 结构一致的 MgH_6 和 REH_6 之外，还预言了含氢量更高的笼合物 REH_9 和 REH_{10}，如图 2(b) 和图 2(c) 所示。在后两者的晶体结构中，氢分别形成了 H_{29} 和 H_{32} 笼子，此类氢笼合物普遍具有较高的 T_c，如 YH_6、YH_9、LaH_{10} 和 YH_{10} 的理论 T_c 分别达到 264、276、288 和 303 K。同时，Liu 等[43] 也独立预言了 YH_{10} 和 LaH_{10} 的高温超导电性。最近，马琰铭教授团队的 Zhong 等[44] 进一步设计了更为富氢的笼型氢化物 REH_{18}，其中 CeH_{18} 和 ThH_{18} 的理论 T_c 都已经突破了室温。除了笼型富氢超导体以外，另外一种代表性的二元富氢近室温超导体是崔田教授团队 Xie 等[45] 预言的以 HfH_{10} 和 SrH_{10} 为代表的层状富氢超导体，该类氢化物的结构中具有奇特的“类五角石墨烯状”H_{10} 层，其中 HfH_{10} 在 250 GPa 下的理论超导温度高达 234 K。

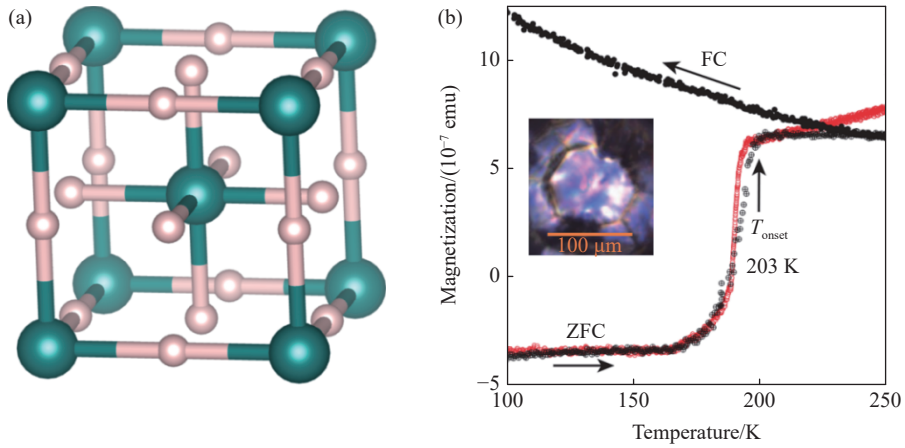


图 1　(a) H_3S 的晶体结构（大球为硫原子，小球为氢原子），(b) 155 GPa 高压下 H_3S 在零场冷却（ZFC）和外加 20 Oe 有场冷却（FC）的磁化强度[32]

Fig. 1　(a) Crystal structure of H_3S (The large and small balls represent sulfur atoms and hydrogen atoms, respectively.); (b) magnetization measurements of H_3S at 155 GPa under zero-field cooling (ZFC) and 20 Oe field cooling (FC)[32]

在理论指引下，Hemley 团队的 Somayazulu 等[46] 和 Eremets 团队的 Drozdov 等[47] 率先在高温高压下独立合成了氢笼合物 LaH_{10}，并观测到 250～260 K 的近室温超导电性，如图 2(d) 所示，创造了 T_c 的新纪录。在制备 LaH_{10} 的实验中[46]，氨硼烷（NH_3BH_3）首次作为氢源被用于富氢化合物的合成。氨硼烷的应用极大地促进了富氢高温超导体的发展进程。继 LaH_{10} 之后，YH_6[48-49]、YH_9[49–50]、ThH_9[51]、ThH_{10}[51]、CeH_9[52]、CeH_{10}[52] 也相继在高温高压下被实验合成，并观测到其 T_c 分别高达 227、243、146、161、100 和 115 K。另外，具有强关联效应的镧系金属，如 Nd[53]、Pr[54] 和 Eu[55]，也可以与氢气反应形成笼型氢化物，但由于在这些体系中均存在磁性，导致超导转变被抑制，温度低于 10 K 时甚至没有观测到超导转变。最近，马琰铭教授研究团队重新开展了首个理论预言的笼合物 CaH_6 的合成和超导电性研究，并且提出，在之前的工作中，由于前驱物采用单质 H_2 作为氢源，在低压条件下 Ca 与 H_2 发生了化学反应，生成了氢含量较低的化合物（如 CaH_2），而低氢化合物不会再与 H_2 进一步发生化学反应，这可能是合成失败的主要原因。为了避免低氢化合物的出现，该团队采用氨硼烷作为氢源，在高温高压条件下成功合成了 CaH_6，并在 215 K 观测到超导电性[56]。同时，中国科学院物理研究所靳常青研究团队[57] 也独立发现了相似结果。除了具有近室温超导电性的笼型富氢超导体之外，一些非笼型富氢高温超导体也在高温高压条件下相继被合成，如 YH_4[58–59]、SnH_{12}[60]、TaH_3[61]、SbH_x[62] 和 Lu_4H_{23}[63] 等，并且 T_c 均约为 100 K。

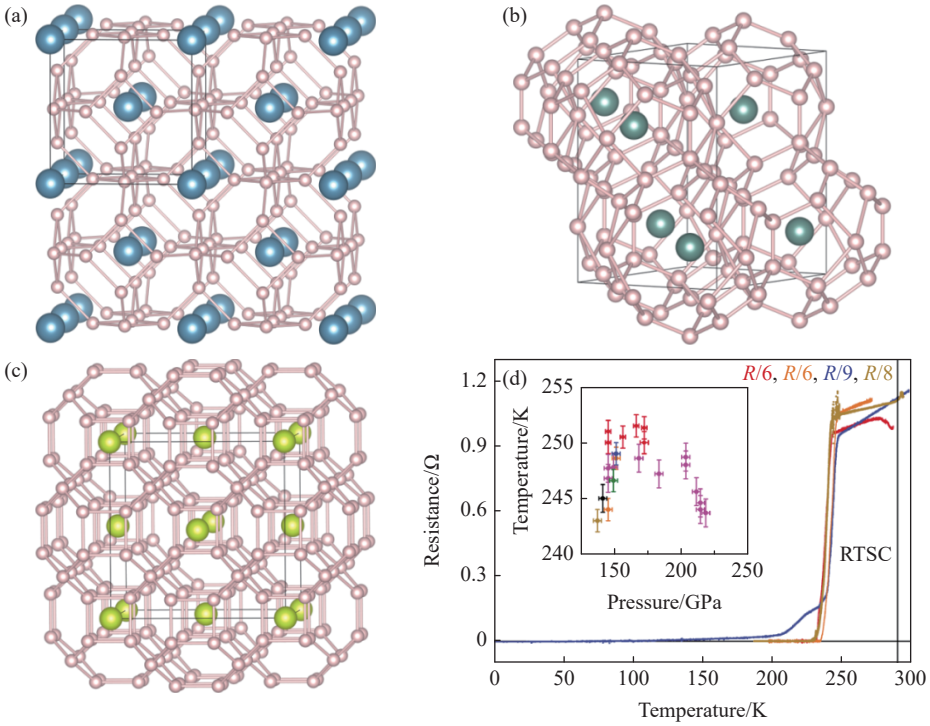


图 2　笼型超氢化合物 MH_6(a)、MH_9(b)和 MH_{10}(c)的晶体结构(M 为碱土、稀土金属原子, 大球为金属原子, 小球为氢原子)[42], (d) 135～150 GPa 高压下 LaH_{10} 的电阻随温度的变化曲线[48](插图为超导转变温度与压强的关系[47])

Fig. 2　Crystal structures of the clathrate superhydrides MH_6(a), MH_9(b), and MH_{10}(c) (M represents alkaline earth or rare earth metal atoms. The large and small balls represent metal atoms and hydrogen atoms, respectively.)[42]; (d) resistance measurements on clathrate LaH_{10} in the pressure range of 135–150 GPa[48] (The inset shows the relationship between superconducting transition temperature and pressure[47])

2　三元氢基超导体

迄今为止, 科学家们对几乎所有二元氢化物均开展了实验或理论研究, 但是, 突破 LaH_{10} 的 T_c 仍然是一项巨大的挑战。三元氢化物的数量远多于二元氢化物, 这为寻找高温超导体提供了更多的候选体系。因此, 近年来学界将研究重点转移到了三元富氢化合物。2019 年, 马琰铭教授团队的 Sun 等[64] 将 2 个 Li 原子掺入一个晶胞内含有 8 个 H_2 分子的母体 MgH_{16} 晶体中, 通过双金属原子的协同调控, 实现了全氢原子化, 理论 T_c 从母体分子相 MgH_{16} 的 17 K 提升为原子相 Li_2MgH_{16} 的 473 K, 开启了学界在三元体系中寻找高温超导体的时代。之后, 科学家们通过理论研究在 Li-R-H(R=Sc, Y, La, Na, Si, P)[65–69]、La-X-H(X=Be, B, N, C)[70–73]、Ca-RE-H(RE=Y, La, Lu, Yb)[74–77]、Ca-Zr-H[77]、Mg-Y-H[78–79]、C-S-H[80]、P-S-H[81–82] 等体系中均发现了稳定的三元高温超导相, 个别超导相的 T_c 已经达到室温。这些理论研究引领实验研究热点逐渐转向三元富氢化合物。

尽管目前三元化合物已经成为进一步提高 T_c 的有效途径, 并引起了实验物理学家的关注, 但三元氢化物的实验研究远远滞后于理论研究。继二元稀土笼型氢化物合成以后, 科学家利用 LaY 合金、LaCe 合金、LaAl 合金作为金属前驱物, 成功合成了 $(La,Y)H_6$[83]、$(La,Y)H_{10}$[83]、$(La,Y)H_4$[84]、$(La,Ce)H_9$[85] 和 $(La,Al)H_{10}$[86], 并观测到后 4 者的 T_c 分别为 253 K(183 GPa)、90 K(110 GPa)、178 K(172 GPa)和 223 K(164 GPa)。另外, Talantsev 等[87] 也研究了强关联金属钕掺杂 LaH_{10}, 发现钕含量的增加会导致 T_c 下降。需要指出的是, 这些富氢化合物的晶体结构仍然没有突破二元氢化物的结构原型, 不同类型的金属原子随机占据格点位置。马琰铭教授团队的 Song 等[88] 利用 LaBe 合金和 NH_3BH_3 为前驱物, 首次在实验上获得了具有三元结构原型的高温超导体 $LaBeH_8$(110 K, 80 GPa), 拓展了富氢化合物的结构类型, 建立了在三元氢化物体系中寻找高温超导体的重要范式。

3　超导电性的表征

超导体具有零电阻和完全抗磁性(迈斯纳效应)特征。由于这些富氢高温超导体通常是在100 GPa 以上的极端条件下合成，样品的直径小于 30 μm，厚度仅为 1～2 μm，微小样品导致磁信号非常微弱，给完全抗磁性测量带来了极大的挑战。因此，超导电性表征主要基于零电阻现象，再通过外加磁场对 T_c 的抑制情况来辅助证明。然而，在部分实验中，电阻转变在升降温过程中出现了热滞现象，以及外加磁场下在电阻下降过程中没有观察到展宽现象，这引起了 Hirsch 等[89–90]对超氢化合物超导转变的质疑。Eremets 等[91]指出，这些问题主要是由于测温元件位置、合成样品的复杂性、转变点选取、高上临界磁场等因素导致的。

经过科学家们的不懈努力以及高压科学技术的发展，陆续出现了一些高质量磁学测量数据的相关报道。Eremets 团队[92]通过直流磁化率测量和磁通捕获测量，为 H_3S 和 LaH_{10} 的超导转变提供了确凿的迈斯纳效应实验证据。崔田教授团队[93]也通过交流磁化率测量进一步证实了 H_3S 的高温超导电性。Bhattacharyya 等[94]利用量子传感技术证实 CeH_9 在低温条件下出现了抗磁行为。另外，Troyan 等[95]将同位素 ^{119}Sn 作为磁传感器放入 H_2S 样品中，通过观察变温过程中 ^{119}Sn 的核共振散射谱变化证实了 H_2S 的超导转变。目前，富氢超导体的超导电性表征已经从零电阻、迈斯纳效应、磁通捕获等方面进行了完善，这些工作为室温超导的实现提供了坚实的技术基础。

4　结论与展望

室温超导是凝聚态领域的一个热点问题。目前，近室温超导体研究集中在含有类原子氢结构的富氢化合物，如 LaH_{10}、YH_6 等(图 3)。因此，实现富氢化合物中的全氢原子化(聚合氢)是获得室温超导体的一条必由之路。目前，室温超导电性的探索已经从二元体系转移至三元体系，相关研究仍面临着巨大挑战：如何筛选合适的元素种类，通过不同元素的协同调控，实现全氢的原子化；如何快速确定三元氢化物的化学配比和晶体结构；如何开展高压下富氢化合物的可控制备和超导电性的精确表征。近年来，晶体结构预测方法以及高压产生、单晶衍射、高压磁学测量、高压量子传感等实验技术不断创新，相信在不久的未来，室温超导的目标一定会实现。

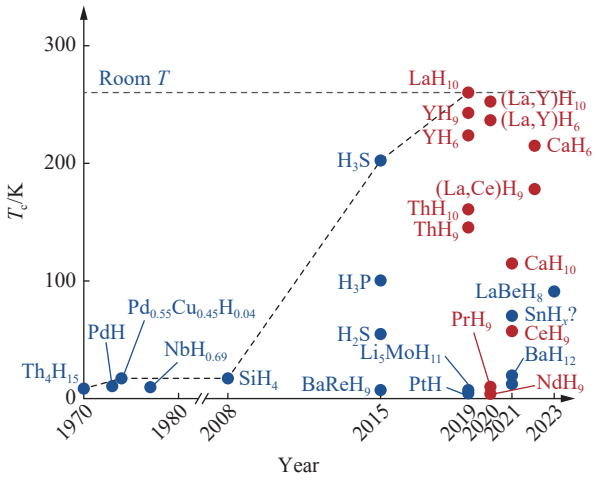


图 3　实验制备的典型富氢超导体(红色标注的富氢超导体结构中已含有原子氢)

Fig. 3　Typical hydrogen-rich superconductors that have been experimentally synthesized (Structures of the hydrogen-rich superconductors marked in red contain atomic hydrogen.)

参考文献：

[1] ONNES H K. The resistance of pure mercury at helium temperatures [J]. Communications Physics Laboratory Leiden

University, 1911: 122b-124c.

[2] TESTARDI L R, WERNICK J H, ROYER W A. Superconductivity with onset above 23 °K in Nb-Ge sputtered films [J]. Solid State Communications, 1974, 15(1): 1–4.

[3] BEDNORZ J G, MÜELLER K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system [J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64(2): 189–193.

[4] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性 [J]. 科学通报, 1987, 32(6): 412–414.

[5] WU M K, ASHBURN J R, TORNG C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(9): 908–910.

[6] WU G, XIE Y L, CHEN H, et al. Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(14): 142203.

[7] 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.

[8] BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R. Microscopic theory of superconductivity [J]. Physical Review, 1957, 106(1): 162–164.

[9] 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.

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

[11] BARBEE T W III, GARCÍA A, COHEN M L. First-principles prediction of high-temperature superconductivity in metallic hydrogen [J]. Nature, 1989, 340(6232): 369–371.

[12] PICKARD C J, NEEDS R J. Structure of phase Ⅲ of solid hydrogen [J]. Nature Physics, 2007, 3(7): 473–476.

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

[14] DIAS R, NOKED O, SILVERA I F. New low temperature phase in dense hydrogen: the phase diagram to 421 GPa [EB/OL]. arXiv: 1603.02162. (2016-05-26) [2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/1603.02162.

[15] EREMETS M I, DROZDOV A P, KONG P P, et al. Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa [J]. Nature Physics, 2019, 15(12): 1246–1249.

[16] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen [J]. Nature, 2020, 577(7792): 631–635.

[17] SATTERTHWAITE C B, TOEPKE I L. Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium [J]. Physical Review Letters, 1970, 25(11): 741–743.

[18] GILMAN J J. Lithium dihydrogen fluoride—an approach to metallic hydrogen [J]. Physical Review Letters, 1971, 26(10): 546–548.

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

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

[21] BUCKEL W, STRITZKER B. Superconductivity of palladium and Pd-alloys charged with H or D by ion implantation at helium temperatures [M]//PICRAUX S T, EERNISSE E P, VOOK F L. Applications of Ion Beams to Metals. Boston: Springer, 1974: 3−13.

[22] WELTER J M, JOHNEN F J. Superconducting transition temperature and low temperature resistivity in the niobium-hydrogen system [J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1977, 27(3): 227–232.

[23] FENG J, GROCHALA W, JARОŃ 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.

[24] MARTINEZ-CANALES M, BERGARA A, FENG J, et al. Pressure induced metallization of germane [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(9/10): 2095–2099.

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

[26] GAO G Y, WANG H, BERGARA A, et al. Metallic and superconducting gallane under high pressure [J]. Physical Review B,

2011, 84(6): 064118.

[27] ZHANG L J, WANG Y C, ZHANG X X, et al. High-pressure phase transitions of solid HF, HCl, and HBr: an *ab initio* evolutionary study [J]. Physical Review B, 2010, 82(1): 014108.

[28] GU Q Y, LU P C, XIA K, et al. High-temperature superconducting phase of HBr under pressure predicted by first-principles calculations [J]. Physical Review B, 2017, 96(6): 064517.

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

[30] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A. Superconductivity above 100 K in PH_3 at high pressures [EB/OL]. arXiv: 1508.06224. (2015-08-25) [2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/1508.06224.

[31] 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.

[32] 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.

[33] 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.

[34] 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.

[35] MOZAFFARI S, SUN D, MINKOV V S, et al. Superconducting phase diagram of H_3S under high magnetic fields [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2522.

[36] PÉPIN C, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Synthesis of lithium polyhydrides above 130 GPa at 300 K [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(25): 7673–7676.

[37] STRUZHKIN V V, KIM D Y, STAVROU E, et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures [J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 12267.

[38] PÉPIN C M, GENESTE G, DEWAELE A, et al. Synthesis of FeH_5: a layered structure with atomic hydrogen slabs [J]. Science, 2017, 357(6349): 382–385.

[39] 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: 273.

[40] 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.

[41] FENG X L, ZHANG J R, GAO G Y, et al. Compressed sodalite-like MgH_6 as a potential high-temperature superconductor [J]. RSC Advances, 2015, 5(73): 59292–59296.

[42] 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.

[43] 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.

[44] 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.

[45] 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.

[46] 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.

[47] 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.

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

[49] 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.

[50] 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.

[51] 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.

[52] 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.

[53] ZHOU D, SEMENOK D V, XIE H, et al. High-pressure synthesis of magnetic neodymium polyhydrides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(6): 2803–2811.

[54] ZHOU D, SEMENOK D V, DUAN D F, et al. Superconducting praseodymium superhydrides [J]. Science Advances, 2020, 6(9): eaax6849.

[55] MA L, ZHOU M, WANG Y Y, et al. Experimental clathrate superhydrides EuH_6 and EuH_9 at extreme pressure conditions [J]. Physical Review Research, 2021, 3(4): 043107.

[56] 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.

[57] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 200 K discovered in superhydrides of calcium [J]. Nature Communication, 2022, 13(1): 2863.

[58] 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.

[59] WANG Y Y, WANG K, SUN Y, et al. Synthesis and superconductivity in yttrium superhydrides under high pressure [J]. Chinese Physics B, 2022, 31(10): 106201.

[60] HONG F, SHAN P F, YANG L X, et al. Superconductivity at ～70 K in tin hydride SnH_x under high pressure [EB/OL]. arXiv: 2101.02846. (2021-01-08)[2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/2101.02846.

[61] HE X, ZHANG C L, LI Z W, et al. Superconductivity observed in tantalum polyhydride at high pressure [J]. Chinese Physics Letters, 2023, 40(5): 057404.

[62] LU K, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity with T_c 116 K discovered in antimony polyhydrides [EB/OL]. arXiv: 2310.04033. (2023-10-06)[2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/2310.04033.

[63] LI Z W, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity above 70 K observed in lutetium polyhydrides [J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2023, 66(6): 267411.

[64] 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.

[65] SUN Y, WANG Y C, ZHONG X, et al. High-temperature superconducting ternary Li-R-H superhydrides at high pressures (R=Sc, Y, La) [J]. Physical Review B, 2022, 106(2): 024519.

[66] AN D C, DUAN D F, ZHANG Z H, et al. Thermodynamically stable room-temperature superconductors in Li-Na hydrides under high pressures [EB/OL]. arXiv: 2303.09805. (2023-03-17)[2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/2303.09805.

[67] ZHANG P Y, SUN Y, LI X, et al. Structure and superconductivity in compressed Li-Si-H compounds: density functional theory calculations [J]. Physical Review B, 2020, 102(18): 184103.

[68] SHAO Z J, DUAN D F, MA Y B, et al. Ternary superconducting cophosphorus hydrides stabilized via lithium [J]. NPJ Computational Materials, 2019, 5(1): 104.

[69] LI X, XIE Y, SUN Y, et al. Chemically tuning stability and superconductivity of P-H compounds [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(3): 935–939.

[70] DI CATALDO S, VON DER LINDEN W, BOERI L, et al. First-principles search of hot superconductivity in La-X-H ternary hydrides [J]. NPJ Computational Materials, 2022, 8: 2.

[71] LIANG X W, BERGARA A, WEI X D, et al. Prediction of high-T_c superconductivity in ternary lanthanum borohydrides [J]. Physical Review B, 2021, 104(13): 134501.

[72] DI CATALDO S, HEIL C, VON DER LINDEN W, et al. $LaBH_8$: towards high-T_c low-pressure superconductivity in ternary superhydrides [J]. Physical Review B, 2021, 104(2): L020511.

[73] 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.

[74] 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, 2022: 9784309.

[75] 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.

[76] YANG K P, SUN H J, CHEN H L, et al. Stable structures and superconducting properties of Ca-La-H compounds under pressure [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2022, 34(35): 355401.

[77] 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.

[78] SONG P, HOU Z F, DE CASTRO P B, et al. The systematic study on the stability and superconductivity of Y-Mg-H compounds under high pressure [J]. Advanced Theory and Simulations, 2022, 5(3): 2100364.

[79] KAMEGAWA A, GOTO Y, KAKUTA H, et al. High-pressure synthesis of novel hydrides in Mg-RE-H systems (RE= Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408/409/410/411/412: 284−287.

[80] SUN Y, TIAN Y F, JIANG B W, et al. Computational discovery of a dynamically stable cubic SH_3-like high-temperature superconductor at 100 GPa via CH_4 intercalation [J]. Physical Review B, 2020, 101(17): 174102.

[81] 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.

[82] GENG N S, BI T G, ZUREK E. Structural diversity and superconductivity in S-P-H ternary hydrides under pressure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16): 7208–7220.

[83] SEMENOK D V, TROYAN I A, IVANOVA A G, et al. Superconductivity at 253 K in lanthanum-yttrium ternary hydrides [J]. Materials Today, 2021, 48: 18–28.

[84] BI J, NAKAMOTO Y, ZHANG P, et al. Stabilization of superconductive La-Y alloy superhydride with T_c above 90 K at megabar pressure [J]. Materials Today Physics, 2022, 28: 100840.

[85] 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.

[86] 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, 2023, 11(1): nwad107.

[87] TALANTSEV E F. Electron-phonon coupling constant and BCS ratios in LaH_{10-y} doped with magnetic rare-earth element [J]. Superconductor Science and Technology, 2022, 35(9): 095008.

[88] 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.

[89] HIRSCH J E, MARSIGLIO F. Intrinsic hysteresis in the presumed superconducting transition of hydrides under high pressure [EB/OL]. arXiv: 2101.07208. (2021-01-26)[2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/2101.07208.

[90] HIRSCH J E, MARSIGLIO F. Nonstandard superconductivity or no superconductivity in hydrides under high pressure [J]. Physical Review B, 2021, 103(13): 134505.

[91] EREMETS M I, MINKOV V S, DROZDOV A P, et al. High-temperature superconductivity in hydrides: experimental evidence and details [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2022, 35(4): 965–977.

[92] 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.

[93] 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.

[94] BHATTACHARYYA P, CHEN W H, HUANG X L, et al. Imaging the meissner effect and flux trapping in a hydride superconductor at megabar pressures using a nanoscale quantum sensor [EB/OL]. arXiv: 2306.03122. (2023-06-05)[2023-10-30]. https://arxiv.org/abs/2306.03122.

[95] 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.

Hydrogen-Rich Superconductors with High Critical Temperature under High Pressure

CHEN Yinqi, WANG Hongbo

（*State Key Laboratory of Superhard Materials*, *College of Physics*, *Jilin University*, *Changchun* 130012, *Jilin*, *China*）

Abstract: Since the discovery of 4.2 K superconductivity in mercury, the search for room-temperature superconductivity has been a hot topic in the field of condensed matter physics. In recent years, scientists have discovered a series of high-temperature superconductivity, represented by covalent H_3S (superconducting transition temperature T_c=203 K) and ionic LaH_{10} (T_c=250 K) and CaH_6 (T_c=215 K) under high pressures. These works have successively broken superconducting temperature records, opening a new era in search for room-temperature superconductivity in hydrogen-rich compounds. This paper focuses on the progress of theoretical prediction, experimental synthesis, and characterization in binary and ternary hydrogen-rich superconductors with high critical temperature under high pressure. Furthermore, it addresses the challenges and potential avenues in the quest for room-temperature superconductors in hydrogen-rich compounds.

Keywords: high pressure；hydrogen-rich superconductor；crystal structural prediction；diamond anvil cell