DOI: 10.11858/gywlxb.20230843

二元富氢高温超导的实验研究进展

望贤成[1,2], 张 俊[1], 靳常青[1,2]

（1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院大学物理学院, 北京 100190）

摘要: 近室温富氢超导材料相关实验报道引发了科研人员对富氢超导的广泛关注, 理论预测与实验探索新的富氢超导体及其物性研究已经成为目前超导领域的研究热点。本文结合课题组在富氢超导材料方面的实验研究工作, 详细介绍了二元富氢超导体的实验研究进展。

关键词: 二元富氢材料; 高温超导; 高压实验技术

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

超导是指材料在某一温度下(临界温度 T_c)突然表现为零电阻以及完全抗磁性的一种现象。基于其优异的性质, 超导材料在强电、强磁、量子等相关的能源、交通、国防等战略高技术领域具有重要的应用前景。但是, 受限于超导 T_c 与室温仍有一定距离, 其应用场景受低温环境限制, 并且应用成本很高, 因此实现室温超导仍是人们追求的终极目标之一。

氢是元素周期表中的第一个元素, 原子质量最小, 核外只有一个电子, 因此氢在金属化后将具有高德拜温度、强电子及晶格耦合(电声耦合)等性质。基于 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论, 推测金属氢具有实现室温超导性质的潜力。尽管早在 1935 年 Wigner 等[1] 理论预测氢气在高压下可以实现金属化, 但是理论预测氢金属化所需的压力远高于当时高压实验技术所能达到的水平。目前公认氢金属化所需压力大于 400 GPa[2−3], 因此, 尽管 1968 年 Ashcroft[4] 指出金属氢具有室温超导电性, 但相关实验研究进展仍比较缓慢。为了在较低压力下实现氢金属化, 1977 年徐济安等[5] 提出了化学预压的思路, 指出采用含氢的化合物替代氢气可以降低氢金属化的压力; 2004 年 Ashcroft[6] 明确指出, 富氢化合物中氢金属化所需压力降低的同时, 其仍保留以氢为主的高温超导属性。该理论设想直到 2014 年中国吉林大学马琰铭教授团队[7] 和崔田教授团队[8] 分别理论预测硫的氢化物 SH_2 和 SH_3 在高压下具有 T_c 为 80 K(160 GPa)和 204 K(200 GPa)的高温超导性质之后, 相关实验研究才取得实质进展, 并引发了一轮富氢化物高温超导的研究热潮[9−10]。2015 年德国马普所 Eremets 团队[11] 率先通过实验发现 SH_3 在 155 GPa 高压下具有 T_c 约为 203 K 的超导性质, 随后于 2019 年报道 LaH_{10} 在 170 GPa 高压下发生了 T_c 为 250 K 的超导转变[12], 后来美国乔治华盛顿大学的 Hemley 团队[13] 以及中国科学院物理研究所程金光团队[14] 先后实验验证了 LaH_{10} 具有接近室温的超导性质。此外, Eremets 团队[15] 实验验证了 YH_6 和 YH_9 分别在 183 和 201 GPa 压力下发生 T_c 为 220 和 243 K 的超导转变, 中国科学院物理研究所靳常青团队[16] 和吉林大学马琰铭团队[17] 分别独立报道了碱土金属钙基富氢化合物 CaH_6 在 160～200 GPa 高压下表现出 T_c 大于 210 K 的超导性质。除了上述 T_c 大于 200 K 的富氢化合物超导体外, 实验相继发现了许多新的二元富氢化合物超导体, 如图 1[18−20] 所示。

根据实验报道二元富氢化合物中非氢元素在元素周期表中的位置以及成键类型可以将其分为

* **收稿日期:** 2023-11-20; **修回日期:** 2023-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(11921004); 科技部重点研发计划项目(2023YFA1406000, 2021YFA1401800); 中国科学院先导项目(XDB33010200)

作者简介: 望贤成(1977—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压材料研究. E-mail: wangxiancheng@iphy.ac.cn

通信作者: 靳常青(1965—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压材料及物性研究. E-mail: jin@iphy.ac.cn

3 类：共价键主导的共价型、离子键主导的氢笼型以及过渡族金属富氢化合物超导体。SH_3 高压结构中，硫和氢主要以共价键形式存在，属典型的共价型富氢化合物超导体；稀土氢化物（LaH_{10}、YH_6 和 YH_9）和碱土金属氢化物（CaH_6）中，金属原子的电负性远小于氢的电负性，其键合形式以离子键为主，因其高压结构中存在氢数目不等的氢笼子，习惯称为氢笼型富氢化合物超导体；过渡族金属富氢化合物超导体介于前两者之间。

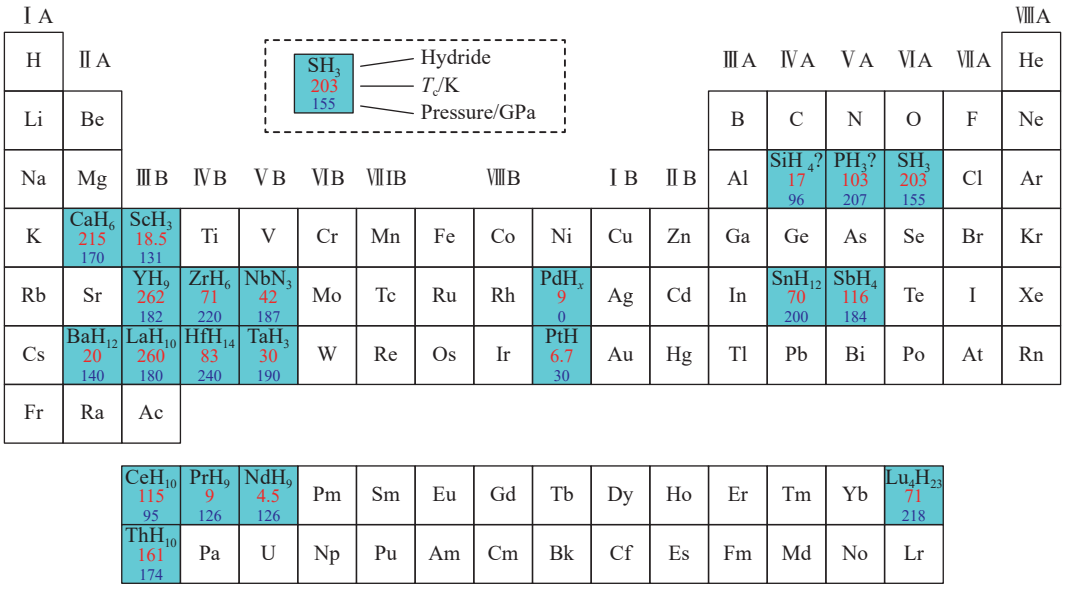


图 1　元素周期表中实验报道的二元富氢化合物高温超导体的最高超导温度及相应压力[18–20]

Fig. 1　Period table for binary polyhydride superconductors reported by experiments[18–20]

下面将结合本课题组在该领域的实验研究结果，分别对上述 3 种类型二元富氢化合物超导体的超导性质及其相应的结构进行详细介绍。

1　氢笼型富氢超导体

对于氢笼型富氢超导体而言，非氢元素提供电子，部分占据氢的反键轨道，增加近邻氢原子间的排斥力，有利于避免形成共价键稳定结合的 H_2 分子，进而实现氢的金属化[21]。因此非氢元素的电负性以及提供电子的能力是寻找氢笼型富氢高温超导体的重要依据。稀土元素电负性小，其外壳层有 3 个电子，具有很强的向氢转移电子的能力，是较早报道的具有高温超导性质的氢笼型富氢超导体[12, 15]。

1.1　钙基富氢超导体

除了已报道的稀土氢化物（LaH_{10}、YH_6 和 YH_9）高温超导体外，碱土金属钙元素的电负性也非常小，容易失去电子并占据氢的反键轨道，实现氢的金属化，因此其富氢化合物超导也获得了极大关注[16–17]。我们利用高压在位激光加热技术制备得到钙的富氢化合物（样品 1、样品 2），在保持压力不变的情况下，对样品分别进行高压原位电输运性质测量。图 2(a) 为两个样品在 160 和 185 GPa 高压下测得的电阻（R）随温度（T）变化曲线。样品 1 表现出多个超导转变。为了确定其最高超导转变温度，对其电阻曲线进行微分，并取微分曲线开始上升的温度点为超导的起始转变温度，如图 2(a) 插图所示。样品 1 的起始超导转变温度约为 210 K。样品 2 的电阻在 200 K 附近随温度降低而快速下降至零电阻，表现出非常好的超导转变。对样品 2 进行磁场下电阻测量发现，该转变温度随磁场增强而向低温移动，如图 2(b) 所示。该行为与超导在磁场下的性质相符，因此磁场下的电阻测量实验进一步验证了该转变为超导转变。本研究团队[16] 和吉林大学马琰铭团队[17] 分别独立报道了钙的氢化物在高压下具有大于 210 K 的超导性质，两个结果相互印证，最终确认钙基富氢化合物是继硫氢化物、稀土富氢化合物之后又一例超导温度大于 200 K 的超导体。其实，吉林大学马琰铭团队的 Wang 等[22] 在 2012 年已经通过高压结构搜

索，理论预测具有笼状结构的 CaH_6 在高压下具有 200 K 以上的高温超导电性，并与后来的实验结果一致。CaH_6 在高压下的晶体结构如图 2(c) 所示。钙原子形成简单体心立方格子，氢原子填充每个四面体间隙位置，并以钙原子为中心形成 H_{24} 笼。其邻近氢原子间的距离约为 1.2 Å，介于分子晶体中氢分子之间的距离（约 2.2 Å）和氢分子的键长（0.74 Å）之间，并与 LaH_{10} 和 YH_9 高温超导体中近邻氢原子间距相当。

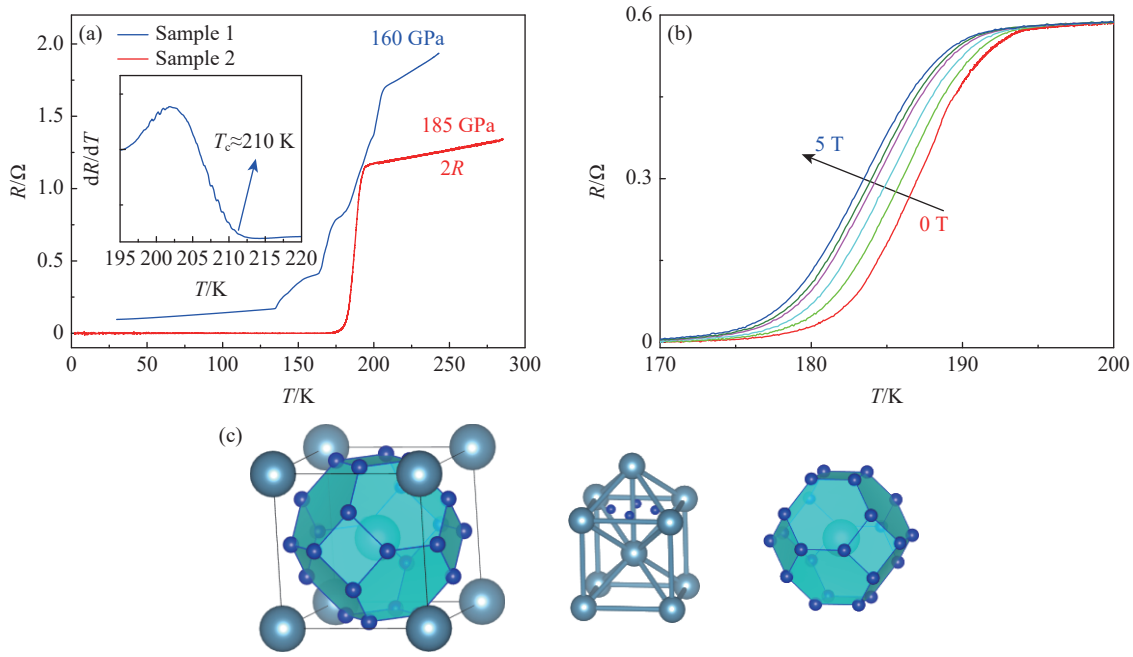


图 2　(a) 钙基富氢样品的高压原位电阻测量数据（插图为样品 1 电阻数据的微分曲线）[16]，(b) 样品 2 在磁场下的电阻测量数据[16]，(c) CaH_6 晶体结构示意图（H 占据体心立方格子的四面体位置，形成 H_{24} 笼子）

Fig. 2　(a) Temperature dependence of resistance measured under high pressure for two calcium polyhydride samples (The inset show the derivative of resistance over temperature.)[16]; (b) resistance versus temperature measured under different magnetic field for sample 2[16]; (c) scheme of crystal structure of CaH_6 (The H atoms occupy the T-site and form H_{24} cage.)

超导上临界场大小反映了超导体抵抗磁场破坏超导库珀对的能力，是超导体在高场下应用的重要指标之一。根据图 2(b) 所示的在磁场下的超导转变数据，将电阻下降到正常态电阻 90% 处的温度定义为超导转变温度 $T_c^{90\%}$，可以得到 CaH_6 高温超导体在不同温度下的上临界场数据，如图 3(a) 所示。按照

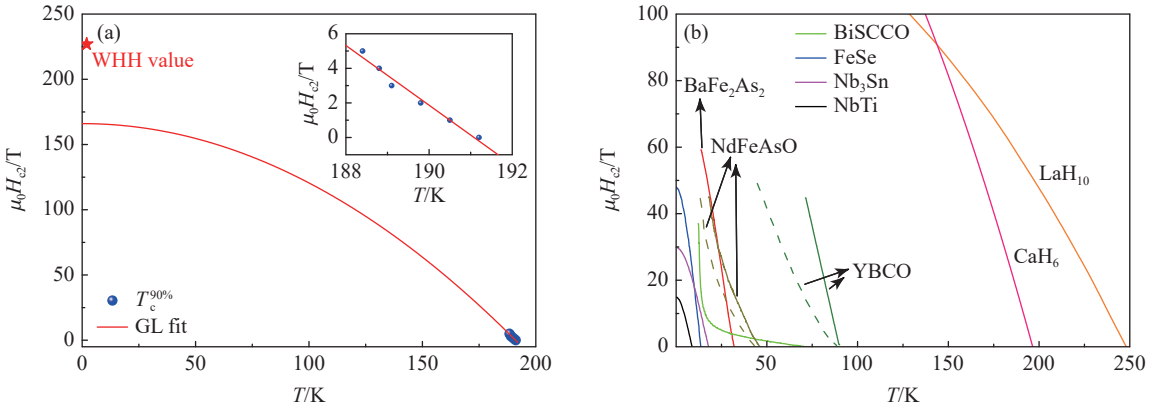


图 3　(a) CaH_6 超导体上临界场随温度的变化及其 GL 公式拟合（插图为上临界场数据的线性拟合）[16]，(b) 常见超导体及富氢高温超导体 CaH_6、LaH_{10} 的上临界场数据[23]

Fig. 3　(a) Temperature dependence of upper critical field for CaH_6 sample and its GL fit (The inset shows the linear fit for the $\mu_0H(T)$ data.)[16]; (b) $\mu_0H(T)$ data for the common superconductors and polyhydride superconductors of CaH_6 and LaH_{10}[23]

金兹堡-朗道（GL）经验公式对 $\mu_0 H(T)$ 数据进行分析拟合

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2}(0)\left[1-(T/T_c)^2\right] \tag{1}$$

式中：μ_0 为真空磁导率，H_{c2} 为上临界场，T 和 T_c 分别为固定磁场和零场下的临界超导温度。式 (1) 得到零温处的上临界场 $\mu_0 H$(0 K) 约为 165 T。另外，零温处上临界场也可以通过 Werthamer-Helfand-Hohenberg（WHH）公式估算

$$\mu_0 H_{c2}(T) = -0.69 T_c (\mathrm{d}H_{c2}/\mathrm{d}T)|_{T_c} \tag{2}$$

式中：$(\mathrm{d}H_{c2}/\mathrm{d}T)|_{T_c}$ 为零场下 T_c 附近上临界场随温度变化的斜率。对 $\mu_0 H(T)$ 数据进行线性拟合给出其斜率约为−1.726 T/K，如图 3(a) 插图所示。通过 WHH 公式可以计算得到 $\mu_0 H$(0 K) 约为 226 T。通过两种方法估算得到的 $\mu_0 H$(0 K) 均大于 150 T，远大于常见的超导材料，如图 3(b)[23] 所示。

1.2　镥基富氢超导体

La 和 Y 元素均属于无磁性稀土元素。镧系稀土随着原子系数增大，f 轨道电子的填充将带来局域磁矩，这将不利于稀土富氢化合物超导的出现。例如：在 La–Ce–Pr–Nd 的元素顺序排列中，f 轨道电子数逐渐增加，尽管其电负性相近，但是相应富氢材料的最高超导温度依次降低[12, 24–26]，特别是 Pr 和 Nd 的富氢化合物 T_c 大幅下降至 10 K 以下，见图 1。但是，对于最后一个镧系稀土元素 Lu 而言，其 f 轨道有 14 个电子，处于满填充状态，总体磁矩为零，根据其电负性与 La 元素相近的特点，其富氢化合物应该具有高温超导属性。

我们对镥的富氢材料进行高压高温实验合成，确实发现 Lu_4H_{23} 具有高温超导性质[27]。图 4(a) 为测量得到的镥基富氢样品在 218 GPa 压力下的电阻随温度变化曲线，插图为电阻曲线的微分，其起始超导转变温度约为 71 K。磁场下的超导性质研究表明，T_c 每下降 1 K，磁场强度增大约 1.06 T。利用 GL 理论和 WHH 理论分析处理高场下的超导数据，分别给出零温处的上临界场为 36 和 48 T，如图 4(b) 所示。

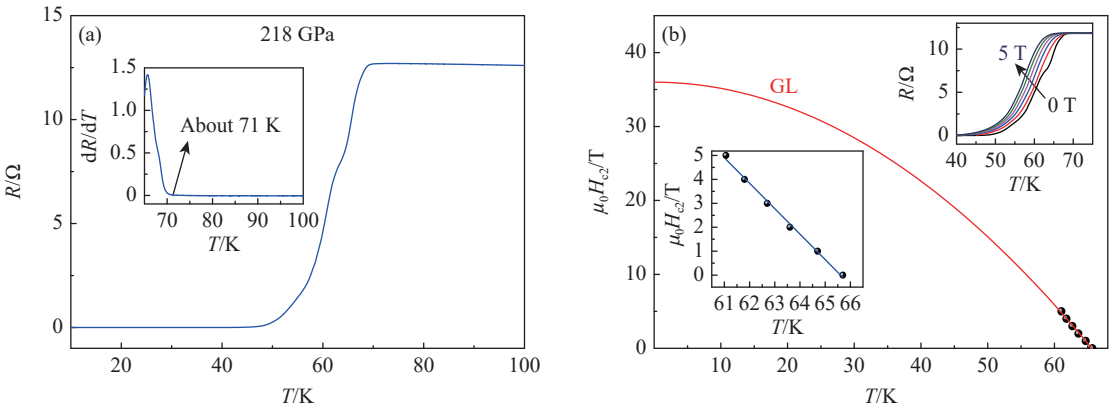


图 4　(a) 218 GPa 下镥基富氢样品的原位电阻测量数据（插图为样品电阻数据的微分曲线）[27]，(b) 镥基富氢样品上临界场随温度的变化及其 GL 公式拟合（右上插图为磁场下的电阻曲线，左下插图为上临界场数据的线性拟合）[27]

Fig. 4　(a) Temperature dependence of resistance measured under high pressure for lutetium polyhydride sample (The inset shows the derivative of resistance over temperature.)[27]; (b) temperature dependence of upper critical field for lutetium polyhydride sample and its GL fit (The right-upper inset is the resistance curves measured under different magnetic field, and the left-lower inset shows the linear fit for the $\mu_0 H(T)$ data.)[27]

图 5(a) 为高压下镥基富氢样品原位同步辐射衍射实验数据及其精修结果。结构分析表明，样品中含有面心立方相 LuH（$Fm\bar{3}m$）和立方相 Lu_4H_{23}（$Pm\bar{3}n$），其晶格常数 a 分别为 3.7599 和 5.3582 Å。对于 $Fm\bar{3}m$ 结构的 LuH 来说，氢原子占据面心立方 Lu 晶格的八面体位置，其近邻 H—H 距离为 2.65 Å，大于分子晶体中氢分子之间的距离，显然 LuH 中氢与氢之间不能形成导电通道。Lu_4H_{23} 的晶体结构如图 5(b) 所示，Lu 有 2 个原子位置 Lu1（0, 0, 0）和 Lu2（0.25, 0, 0.50），其周围氢原子分别形成了 H_{20} 和 H_{24} 笼状格子。参考 Eu_4H_{23} 中的氢原子位置[28]，根据实验得到的晶格常数可以给出 Lu_4H_{23} 中近邻氢原

子距离约为 1.23 Å, 与 CaH_6 中近邻 H—H 距离相当, 因此我们认为上述观察到的超导现象来源于 $Pm\bar{3}n$ 结构 Lu_4H_{23}。

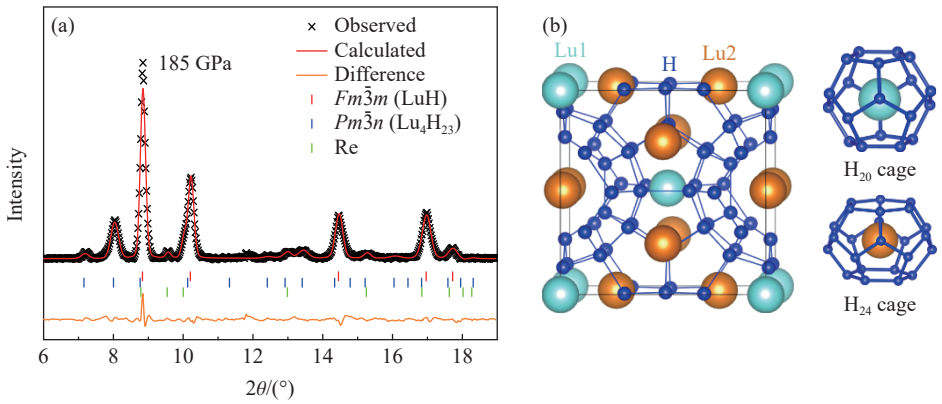


图 5　(a) 185 GPa 下镥基富氢样品原位同步辐射 X 射线衍射谱及其结构精修[27], (b) Lu_4H_{23} 的晶体结构及其氢笼示意图

Fig. 5　(a) The *in-situ* high pressure synchrotron X-ray diffraction pattern measured of lutetium polyhydride sample and its refinement under 185 GPa[27]; (b) scheme of crystal structure of $Pm\bar{3}n$ phase of Lu_4H_{23} and its H_{20} and H_{24} cages

2　共价型富氢超导体

SH_3 是第一个被发现的具有高温超导现象的富氢化合物, 也是典型的共价型富氢超导体。另外, SnH_{12}(T_c 约为 70 K)[29]、PH_n(T_c 约为 103 K)[30] 和 SbH_4(T_c 约为 116 K)[19] 中 Sn、P 和 Sb 均位于元素周期表的右侧, 其电负性与 H 的电负性相近, 因此通常也认为是共价型富氢超导体。下面将重点介绍 SbH_4 的结构及其超导性质[19]。

图 6(a) 为 184 GPa 下锑基富氢样品的原位电输运测量数据。该样品表现出比较“陡峭”的超导转变, 并且在低温下出现零电阻现象。初步研究表明, 该转变是由超导引起的。电阻的微分曲线清楚地表明, 其起始超导转变温度 T_c 高达 116 K。理论预测, 在 100 GPa 压力范围内锑基氢化物基本不存在, 只有在压力大于 150 GPa 时 SbH_4 才开始稳定出现, 并且在 200 GPa 左右稳定存在的锑基氢化物只有 SbH_4 和 SbH[31–32]。理论计算表明, 高压下 SbH_4 的六方结构比较稳定(空间群为 $P6_3/mmc$), 在 150 GPa 压

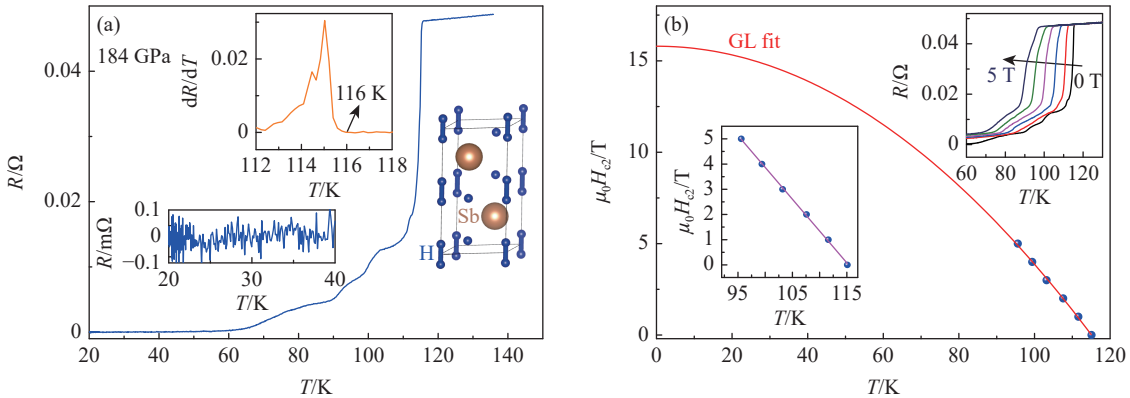


图 6　(a) 184 GPa 下锑基富氢样品的原位电阻测量数据(左上插图为样品电阻数据的微分曲线, 左下插图为低温下零电阻放大图, 右插图为 $P6_3/mmc$ 相 SbH_4 的晶体结构示意图)[19], (b) 锑基富氢样品上临界场随温度的变化及其 GL 公式拟合(右上插图为磁场下的电阻曲线, 左下插图为上临界场数据的线性拟合)[19]

Fig. 6　(a) Temperature dependence of resistance measured at 184 GPa for antimony polyhydride sample (The left-upper inset shows the derivative of resistance over temperature, the left-lower inset shows the zero resistance at low temperature, and the right inset is the scheme of crystal structure of $P6_3/mmc$ phase of SbH_4.)[19]; (b) temperature dependence of upper critical field for antimony polyhydride sample and its GL fit (The right-upper inset is the resistance curve measured under different magnetic field, and the left-lower inset shows the linear fit for the $\mu_0H(T)$ data.)[19]

力下的 T_c 约为 100 K[31−32]，然而 SbH 在 200 GPa 压力下的 T_c 约为 10 K[31]。结合理论和实验结果，可以看出 T_c=116 K 的超导性质可能来源于 SbH_4。SbH_4 的电子局域函数计算表明，Sb 与 H 原子之间共价键占主导[31]，因此 SbH_4 也属于共价型富氢超导体。

理论预测了 150 GPa 下 SbH_4 的晶体结构，如图 6(a) 插图所示。结构中最近邻 H−H 的距离约为 0.85 Å，接近氢分子的共价键长，亦即 SbH_4 结构中存在类 H_2 分子单元。最终连接 H 原子形成网状导电的次近邻 H−H 距离在 1.72～1.84 Å之间，略大于 SH_3 高温超导体中近邻 H−H 的距离（约为 1.5 Å）。

SbH_4 在磁场下的超导行为研究结果如图 6(b) 所示。随着磁场强度增大，T_c 快速下降。对 $\mu_0H(T)$ 数据进行线性拟合得到上临界场随温度变化的斜率为−0.25 T/K，即 T_c 每提升 1 K 磁场强度只需要增大 0.25 T。该斜率的绝对值相较于同为共价型富氢超导体 SH_3（约为 0.5 T/K）[11] 和 SnH_{12}（约为 0.21 T/K）[29] 的斜率来说相差不大，但远小于上述氢笼型超导体 CaH_6 和 Lu_4H_{23}，可能说明共价型富氢超导体对磁通的钉扎能力相对较小。通过 GL 理论和 WHH 理论分析，得到 SbH_4 超导体在零温处的上临界场 μ_0H（0 K）分别约为 16 和 20 T。

3　过渡金属富氢超导体

目前，过渡族金属富氢超导材料的实验研究主要集中于ⅣB 和ⅤB 副族元素的氢化物：ZrH_6（71 K, 220 GPa）[33]、HfH_{14}（83 K, 243 GPa）[34]、NbH_3（42 K, 187 GPa）[20] 和 TaH_3（30 K, 197 GPa）[35]。ⅣB 副族元素与稀土元素所在的ⅢB 族邻近，并具有相近的元素电负性以及较强的电子提供能力，容易形成富氢化合物，因此在过渡族金属中本课题组首先考虑ⅣB 副族金属作为研究对象，实验制备并研究其富氢化合物的超导性质。下面将重点介绍 HfH_{14} 富氢超导体结构及其超导性质[34]。

图 7(a) 为实验制备的铪基富氢样品在 243 GPa 高压下原位电学测量得到的电阻随温度的变化曲线。样品在 83 K 发生了非常“陡峭”的超导转变，随后电阻降为零。该超导转变温度是目前实验报道的过渡族金属富氢超导材料中最高的超导温度。图 7(b) 右插图显示，随着外加磁场强度的增大，超导温度从零场下的 83 K 降低至 5 T 磁场下的 74 K，即 T_c 每提升 1 K 磁场强度需增大约 0.55 T。根据上临界磁场随温度的变化斜率以及 WHH 公式可以计算得到 μ_0H（0 K）=31 T。另外，用 $\mu_0H(T)$ 数据对 GL 经验公式进行拟合，得到 μ_0H（0 K）=24 T。

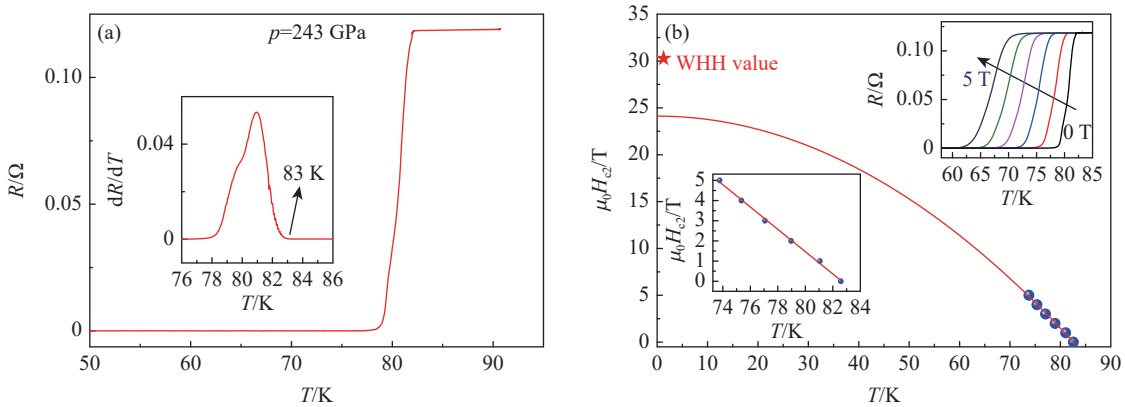


图 7　(a) 243 GPa 下铪基富氢样品的原位电阻测量数据（插图为样品电阻数据的微分曲线）[34]，(b) 铪基富氢样品上临界场随温度的变化及其 GL 公式拟合（右上插图为磁场下的电阻曲线，左下插图为上临界场数据的线性拟合）[34]

Fig. 7　(a) The temperature dependence of resistance of hafnium polyhydride sample measured at 243 GPa (The inset shows the derivative of resistance over temperature.)[34]; (b) temperature dependence of upper critical field of hafnium polyhydride sample and its GL fit (The right-upper inset is the resistance curves measured under different magnetic field, and the left-lower inset shows the linear fit for the $\mu_0H(T)$ data.)[34]

图 8(a) 为 206 GPa 高压下制备的铪基富氢样品在相同压力下的原位同步辐射 X 射线衍射谱。大部分衍射峰均可以用单斜相的 HfH_{14} 结构模型（空间群为 $C2/m$）进行模拟精修。精修结果表明，晶格常

数 a=4.72 Å, b=3.33 Å, c=4.70 Å, β=90.27°, 其晶体结构如图 8(b) 所示, 其中氢的原子位置参考理论计算结果[10]。从图 8(b) 中很容易看出, HfH_{14} 结构中也存在类似 H_2 分子的结构单元, 在该 H_2 结构单元内, 氢原子间距约为 0.88 Å。这也解释了尽管 HfH_{14} 材料中的氢含量非常高, 但是其超导温度相对 CaH_6 和 LaH_{10} 等较低的实验现象。

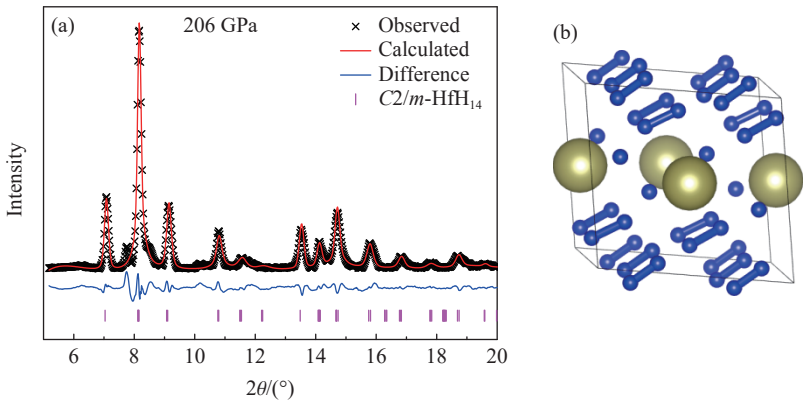


图 8　(a) 206 GPa 下铪基富氢样品的原位同步辐射 X 射线衍射及其结构精修[34], (b) HfH_{14} 晶体的结构示意图

Fig. 8　(a) The *in-situ* high pressure synchrotron X-ray diffraction pattern measured under 206 GPa for hafnium polyhydride sample and its refinement[34]; (b) scheme of crystal structure of *C*2/*m* phase of HfH_{14}

其实富氢化合物中氢的金属化与氢气的金属化存在一定区别。氢气在高压下的金属化可以看成是氢分子之间的距离不断接近, 氢的成键轨道与反键轨道能带展宽交叠过程中, 原本满占据的成键轨道中部分电子向反键轨道填充, 导致成键和反键轨道能带均为部分占据状态, 进而实现高压诱导金属化。而富氢化合物中氢的金属化压力之所以可以降低, 是因为氢可以借助非氢元素提供的电子部分占据反键轨道来实现氢的金属化。对于氢笼型富氢超导体来说, 非氢元素的电负性越小, 其提供电子的能力越强, 从而有利于氢的金属化及其超导; 对于共价型富氢超导体来说, 可以认为非氢元素是以 p 轨道与氢 s 轨道杂化并以共用电子的方式向氢的反键轨道提供电子, 进而实现氢的金属化。总之, 非氢元素提供电子的能力对于富氢化合物中氢的金属化及其超导性质具有非常重要的作用。

目前, 已知二元富氢超导体均需要很高的压力才能维持其超导性质。如何降低富氢超导体所需压力是今后努力的一大方向。有理论预测指出, 在 La-H 体系中通过掺杂具有较小原子半径的硼元素进一步引入化学预压, 可以使三元富氢材料 $LaBH_8$ 在较低压力(40 GPa)下稳定存在, 并且仍然保持较高的超导转变温度(126 K、50 GPa)[36]。近期实验进一步发现, 三元富氢材料 $LaBeH_8$ 在 80 GPa 下表现出 110 K 的超导性质[37]。上述三元富氢超导材料的探索工作也为今后如何降低富氢超导体所需压力提供了新的线索。另外, 轻元素化合物 SrB_3C_3 可以在低于 60 GPa 的压力下制备, 并可在接近常压条件下稳定存在, 理论预测, 在载流子掺杂的情况下, 其 T_c 高达 77 K[38]。这些理论和实验结果也给出了探索低压高温超导体的另一条途径: 其他轻元素如 B、C 等化合物由于原子质量小, 德拜频率及电声耦合强度相对其他元素较高, 在该轻元素化合物中也可能存在高温超导体。

4　结　论

二元富氢高温超导体的理论和实验研究均已取得突破性进展, 特别是 T_c 大于 200 K 的 LaH_{10}、YH_9、CaH_6 等富氢高温超导体的发现使得人们看到了实现室温超导的希望。在新富氢超导材料的探索过程中, 中国科学家无论是在理论预测还是在实验研究方面都做出了重要贡献。在二元富氢高温超导体的基础上, 进一步引入化学预压以及通过加强催化效果, 在三元或多元富氢材料体系中探索新的高温超导体, 这是降低该体系超导所需压力的努力方向, 并为未来的实际应用奠定材料基础。

感谢张思佳、宋静和冯少敏对文章的有益讨论和帮助!

参考文献：

[1] 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.

[2] JOHNSON K A, ASHCROFT N W. Structure and bandgap closure in dense hydrogen [J]. Nature, 2000, 403(6770): 632–635.

[3] STÄDELE M, MARTIN R M. Metallization of molecular hydrogen: predictions from exact-exchange calculations [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(26): 6070–6073.

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

[5] 徐济安, 朱宰万. 金属氢 [J]. 物理, 1977, 6(5): 296–300.

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

[7] 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.

[8] 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.

[9] FLORES-LIVAS J A, BOERI L, SANNA A, et al. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: methods and materials [J]. Physics Reports, 2020, 856: 1–78.

[10] SEMENOK D V, KRUGLOV I A, SAVKIN I A, et al. On distribution of superconductivity in metal hydrides [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2020, 24(2): 100808.

[11] 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.

[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] 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.

[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] 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] 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.

[17] 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.

[18] SUN Y, ZHONG X, LIU H Y, et al. Clathrate metal superhydrides at high-pressure conditions: enroute to room-temperature superconductivity [J]. National Science Review, 2023: nwad270.

[19] LU K, HE X, ZHANG C L, et al. Superconductivity with T_c 116 K discovered in antimony polyhydrides [J]. National Science Review, 2023: nwad241.

[20] HE X, ZHANG C L, LI Z W, et al. Superconductivity discovered in niobium polyhydride at high pressures [J]. Materials Today Physics, 2024, 40: 101298.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 靳常青, 邓正, 望贤成. 迈向室温的超导新材料及可能的应用前景 [M]. 北京: 科学出版社, 2021.

[24] 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.

[25] ZHOU D, SEMENOK D V, DUAN D F, et al. Superconducting praseodymium superhydrides [J]. Science Advances, 2020,

6(9): eaax6849.

[26] 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.

[27] 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.

[28] SEMENOK D V, ZHOU D, KVASHNIN A G, et al. Novel strongly correlated europium superhydrides [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(1): 32–40.

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

[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. https://arxiv.org/abs/1508.06224.

[31] MA Y B, DUAN D F, LI D, et al. The unexpected binding and superconductivity in SbH_4 at high pressure [EB/OL]. arXiv: 1506.03889. https://arxiv.org/abs/1506.03889.

[32] FU Y H, DU X P, ZHANG L J, et al. High-pressure phase stability and superconductivity of pnictogen hydrides and chemical trends for compressed hydrides [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(6): 1746–1755.

[33] 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.

[34] ZHANG C L, HE X, LI Z W, et al. Superconductivity above 80 K in polyhydrides of hafnium [J]. Materials Today Physics, 2022, 27: 100826.

[35] 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.

[36] 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.

[37] 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.

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

The Experimental Progress on Binary Polyhydrides with High Temperature Superconductivity

WANG Xiancheng[1,2], ZHANG Jun[1], JIN Changqing[1,2]

（1. *Institute of Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100190, *China*;
2. *School of Physical Sciences*, *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100190, *China*）

Abstract: Recently, the experimental reports on near room temperature superconductivity of polyhydrides have attracted great attentions, and the theoretical and experimental exploration of new hydrogen-rich superconductors have become a research hotspot in the field of superconductivity. In this paper, we will give a detailed introduction to the experimental progress of binary polyhydride superconductors base on our works.

Keywords: binary polyhydrides；high temperature superconductivity；high pressure technique