

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

段德芳 马艳斌 邵子霁 谢慧 黄晓丽 刘冰冰 崔田

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures

Duan De-Fang Ma Yan-Bin Shao Zi-Ji Xie Hui Huang Xiao-Li Liu Bing-Bing Cui Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 036102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.036102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单轴压缩下固态硝基苯的第一性原理研究

First-principle simulation of solid nitrobenzene under uniaxial compression

物理学报.2017, 66(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036101>

Li_2C_2 中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li_2C_2

物理学报.2015, 64(21): 214701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701>

铁基超导体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

物理学报.2015, 64(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401>

高压下 NH_4ClO_4 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究

First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures

物理学报.2016, 65(12): 126102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.126102>

非中心对称超导序参量研究

Order parameters of non-centrosymmetric superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217403>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性*

段德芳 马艳斌 邵子霖 谢慧 黄晓丽 刘冰冰 崔田†

(吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2016年11月16日收到; 2016年12月3日收到修改稿)

在富氢化合物中, 一方面由于非氢元素的存在会对氢的子晶格产生化学预压作用, 这些体系比纯氢更容易金属化. 另一方面由于含氢量较多, 富氢化合物可能会具有像金属氢那样较高的超导转变温度, 有望成为超导家族的新成员——氢基超导体. 高压下富氢化合物的结构及超导电性已成为物理、材料等多学科的研究热点, 最近理论和实验发现硫氢化合物在高压下的超导转变温度达到 200 K, 创造了高温超导新纪录, 进一步推动了人们对富氢化合物超导电性的研究. 本文主要介绍了近年来高压下几种典型富氢化合物的结构、稳定性、原子间相互作用、金属化及超导电性, 希望未来能在富氢化合物中找到具有更高超导转变温度的超导体.

关键词: 高压, 富氢化合物, 晶体结构, 超导电性

PACS: 61.50.Ks, 74.70.Ad, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.66.036102

1 引言

1911年, 荷兰物理学家 Onnes 首次在 4.2 K 的低温附近观测到了汞的超导现象, 自此寻找高温超导体成为物理与材料领域的热点课题. 2015年, Marzin^[1] 在《Nature》上发表文章, 总结了继传统超导体发现以来的四个重要阶段, 如图 1 所示. 第一个阶段, 1986年发现了超导转变温度 (T_c) 35 K 的铜氧化物超导体^[2], 很快包括中国科学家在内的研究团队将铜氧化物超导体的 T_c 提升到 90 K 以上^[3-5], 高压下更是被提高到 164 K^[6], 实现了液氮温区 (77 K) 超导体的梦想. 赵忠贤院士等科学家凭借“液氮温区氧化物超导体的发现及研究”荣获 1989年度国家自然科学一等奖. 第二个阶段, 2001年在简单层状结构 MgB_2 中发现超导临界温度为 39 K^[7], 深入研究发现其是电声相互作用驱动的传统 Bardeen -Cooper-Schrieffer (BCS) 理论超导体.

第三个阶段, 2008年发现了铁基超导体^[8], 随后中国科学家抓住机遇, 发现一系列转变温度 40 K 以上的铁基超导体^[9,10], 并发现高压下 T_c 可以提高到 55 K^[11], 尽管比铜氧化物超导体的最高临界温度低, 但是改变了磁性离子 (Fe 离子) 对超导不利的观点, 为探索新的超导体开阔了思路. 赵忠贤院士、陈仙辉院士、王楠林、闻海虎和方忠为代表的中国科学家凭借“40 K 以上铁基高温超导体的发现及若干基本物理性质研究”荣获 2013年度国家自然科学一等奖. 第四个阶段, 最近在高压下发现富氢化合物 H_3S 最高超导转变温度达到 203 K ($-70\text{ }^\circ\text{C}$)^[12,13], 打破了此前铜基超导体 164 K 的温度纪录, 与 MgB_2 一样是传统 BCS 理论超导体, 为获得室温超导体迈出了坚实的一步. 除此之外, 薛其坤院士等^[14] 还发现外延于钛酸锶衬底上的单层 FeSe 薄膜, 由于界面增强效应, 其超导转变温度可以达到 70 K, 远高于体材料, 被称为界面高温超导体, 开拓了高温超导领域的新方向.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51632002, 11674122, 51572108, 11204100, 11504127, 11634004) 和教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT_15R23) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn

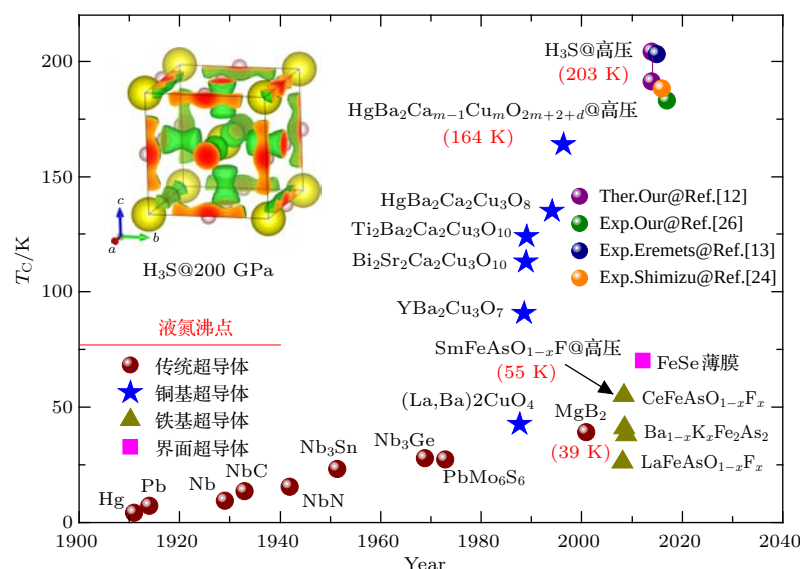


图1 超导材料的发现年代和临界温度 圆球代表传统超导体, 五角星代表铜基超导体, 三角形代表铁基超导体, 方形代表界面超导体

Fig. 1. Discovery time of superconductors and critical temperature. Ball denotes conventional superconductor. Star denotes copper-based superconductor. Triangle denotes iron-based superconductor. Square denotes interface superconductor.

根据BCS理论, 材料的超导转变温度与其德拜温度成正比, 而德拜温度又与物质的质量成反比, 因此可以预言自然界中最轻的元素氢可能具有很高的超导转变温度. 但是固态氢在常压下为分子晶体, 氢分子内存在很强的共价键, 并且是绝缘体, 不可能成为超导材料. 为了实现超导, 需借助压力等外界条件. 高压能够非常有效地缩短原子间距离、增加相邻电子轨道重叠, 进而改变原子(分子)间的相互作用和电子结构, 形成常规条件下难以形成的具有新结构与新性质的高压新相. 早在1935年, Wigner和Huntington^[15]就提出氢分子晶体在高压下转变成原子晶体, 呈现金属状态, 即金属氢. 1986年, 康奈尔大学的Ashcroft^[16]认为金属氢极有可能是室温超导体. 但是, 目前实验压力已经达到388万大气压(GPa)左右, 仍然没有获得氢金属化的直接证据^[17]. 随着对金属氢这个重大物理问题研究的不断深入, 人们开始寻找氢金属化的新途径. 2004年, Ashcroft^[18]又提出在富氢化合物中的非氢元素与氢元素之间存在相互作用, 从而会对氢的子晶格产生化学预压作用, 这类体系比纯氢更容易金属化, 是潜在的高温超导体, 有望成为超导家族的新成员——氢基超导体.

不可否认, 实验上确定高压下富氢化合物的结构、金属化及超导电性存在一定的困难, 理论在这个领域的研究走在了前沿, 并做出了很多重要的工作. 理论上最常用的计算超导转变温度 T_c 的方法

是Allen-Dynes修正后的McMillan方程

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]^{[19]},$$

在这个方程中 λ 表示电声耦合常数; $\omega_{\log}$ 表示声子振动频率的对数平均值, 其与超导转变温度 T_c 成正比; μ^* 表示屏蔽库仑势, 它是一个经验参数, 对于富氢化合物通常选择0.10—0.15. 从这个方程可知电声耦合常数 λ 、声子振动频率的对数平均值 $\omega_{\log}$ 和屏蔽库仑势 μ^* 这三个参数共同控制超导转变温度 T_c .

由于氢原子只有一个电子, 兼具碱金属和卤素氧化性双重特性, 高压下与其他元素形成富氢化合物时, 会形成复杂的多中心电子键, 从而表现出各种不同的晶体结构及性质. 根据氢原子成键特征, 可以把高压下的富氢化合物大致分为三类: 含有原子氢的富氢化合物、含有 H_2 分子单元的富氢化合物和含有 H_3 分子单元的富氢化合物. 对于含有原子氢的富氢化合物, 根据非氢元素与氢元素的相互作用, 又分为共价型富氢化合物和离子型富氢化合物, 在这类富氢化合物中, 氢原子表现出金属氢的特征, 而非氢元素使得这个具有金属氢特征的结构在较低的压力下稳定存在, 并具有较高的超导转变温度. 对于含有 H_2 分子单元的富氢化合物中, 非氢元素与氢元素之间的相互作用变得比较复杂, 而且很多富氢化合物在高压下都会出现 H_2 分子单元. 对于含有 H_3 分子单元的富氢化合物, 根据非氢元

素的电负性, 表现出线性的 H_3^- 阴离子和三角形的 H_3^+ 阳离子, 如与碱金属 Rb 形成了 $[\text{Rb}]^+[\text{H}_3]^-$, 与卤族元素 Cl 形成 $[\text{H}_3]^+[\text{Cl}]^-[\text{H}_2]$. 本文介绍这几类新型富氢化合物在高压下的晶体结构、稳定性、原子之间的相互作用、金属化及超导电性.

2 含有原子氢的富氢化合物

2.1 共价型富氢化合物

典型的共价型富氢化合物包括硫氢化合物、硒氢化合物以及碲氢化合物等^[12,20–22]. 2014 年, 我们课题组首次理论预测了新型氢化物 H_3S 在高压下形成具有金属特性的立方相, 空间群为 $Im-3m$, 如图 2(a) 所示. 首次预言其在 200 GPa 的超导转变温度为 191—204 K, 突破 200 K, 并且 T_c 随压力的增大而单调降低^[12], 如图 2 所示. 进一步明确了产生 H_3S 晶体的两个主要途径: $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$, $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{S}$, 即, 可以对硫化氢直接加压到 43 万大气压以上就能获得^[20], 也可以通过硫化氢加氢在更低的压力 (3.5 GPa) 下获得^[20,23]. 并且 H_3S 晶体能稳定存在到 300 GPa, 其他氢含量更高的 H_4S , H_5S 和 H_6S 化合物都不能稳定存在. 2015 年, 德国马克斯-普朗克研究所的 Eremets 课题组^[13] 通过电学测量、迈斯纳效应测量和氢同位素效应测量, 将 H_2S 样品加压到 155 GPa 以上, 发现在温度达到 203 K (-70°C 左右) 时变成超导体 (图 2), 并且 T_c 也是随着压力的增大而减小, 与我们前期理论预测值符合^[12], 认为高的超导温度来源于 H_3S , 证实了我们的理论预言. 最近, 由日本大阪大学 Shimizu 课题组^[24] 通过高压同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 和电阻测量证实了高温超导相来源于 H_3S , 其结构就是我们理论预言的立方相^[12], 并且确认了 H_2S 分解为 $\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ 的机理^[20], 如图 2(c) 所示. Troyan 等^[25] 利用同步辐射脉冲产生的核共振散射检测超导迈斯纳效应, 发现 153 GPa 硫化氢向超导态转变且 T_c 为 140 K. 最近, 我们课题组进行了高压硫化氢原位迈斯纳效应测量^[26], 在多个压力点得到了清晰的抗磁性信号, 发现随着压力的增大 T_c 先增大后降低, 在 149 GPa 下最高 T_c 为 183 K, 为 H_3S 的高温超导电性提供了极其重要的实验证据, 如图 3(d) 所示.

目前, 实验和理论研究一致认为硫氢化合物在高压下 200 K 的超导转变温度来源于 H_3S 的立方

相 $Im-3m$, 并且确定高压下 H_2S 分解为 $\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ 的机理. 但是目前还有两个问题不是很清楚: 第一个问题, 对于之前德国 Eremets 研究小组观测到另一个低温的超导相 (30—70 K) 结构还没有一致结论, 可能是未分解完的 $P1\text{-H}_2\text{S}$ ^[27], 也可能是介于 H_2S 和 H_3S 之前的 $P1\text{-H}_5\text{S}_2$ ^[28], 理论预测这两个结构的 T_c 与实验测量值符合得都比较好; 第二个问题, 高压下 H_2S 的分解产物不是很清楚, 110 GPa 以下除了 H_3S , 还存在 H_4S_3 , H_5S_8 , H_3S_5 和 HS_2 等其他化学计量比的硫氢化合物^[29,30]. 对于这两个问题, 还需要进行更多的实验和理论研究.

高压下 H_3S 具有 200 K 左右的 T_c 值是目前报道的最高的超导转变温度. 从电子结构上看, H—S 之间杂化作用强, 电子布居高, 可认为 H—S 形成了强的极性共价键^[12,31]. 类似于 MgB_2 , 体系存在强共价键的同时具有金属性质, H_3S 被认为是又一个具有共价金属性的传统超导体^[31]. H—S 的杂化作用不仅使得 H 以独立原子形式分布在 S 框架中, 还使得 H_3S 体系费米面处电子态密度发生重构, 费米能级附近形成几乎不受压力影响的 van-Hove 峰, 保证了体系优异的金属性^[32,33]. 从电声耦合相互作用角度分析, H_3S 中 H 原子对电声耦合常数的贡献为 82%, S 原子贡献为 18%^[12], 可以看出 H 原子对超导电性起着关键作用. 综上所述, 我们可以把 H_3S 看作氢的原子相, 而 S 能够使得这个原子相在较低的压力下稳定存在.

之后, 人们希望在与硫同族的 H-Se 和 H-Te 体系中发现一些较好的超导材料, 对于 H-Te 体系我们将在后面介绍. 类似 H_3S 体系, H_3Se 在 166 GPa 以上也出现 $Im-3m$ 结构^[21], 但 Se 较大的原子半径使得 H_3Se 的中频段声子谱和高频段声子谱分离, H_3Se 的电声耦合常数较 H_3S 有所下降, 但是在 200 GPa 时仍可以有 110 K 的超导转变温度. 除了 H_3Se 和常压下就存在的 H_2Se , H-Se 体系中可能还存在 HSe ($T_c \sim 40$ K) 以及富 Se 的 HSe_2 ($T_c \sim 5$ K)^[21], HSe 中 H—Se 之间共价键强度减弱, 声子谱较 H_3Se 出现明显软化, 电声耦合常数减小, 降低了体系的超导转变温度^[21]. 由于共价金属性的存在是上述体系出现高 T_c 值的主要因素, 理论计算认为掺杂微量与 S(Se) 电负性相近且质量更轻的元素例如 P(As), 原本母体体系的 T_c 值会进一步提高^[34].

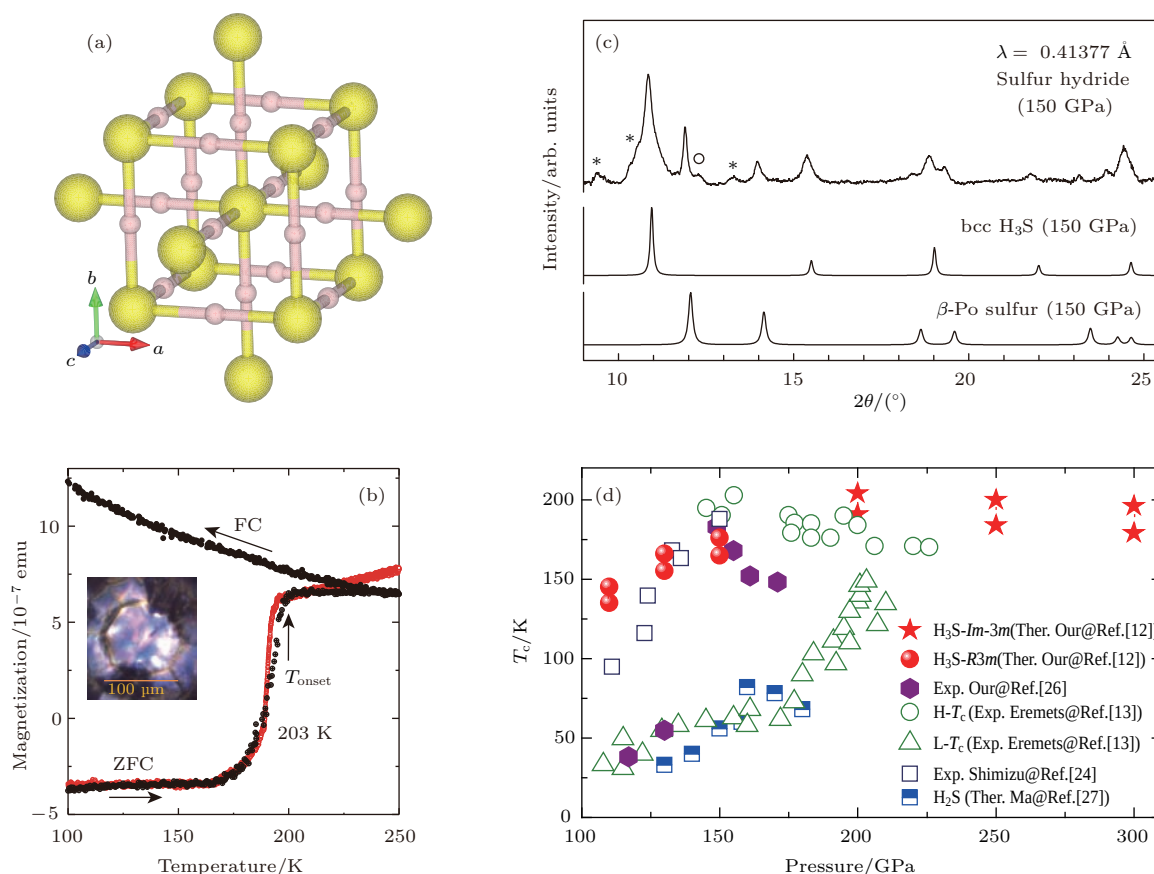


图2 (a) H₃S立方相的晶体结构; (b) 硫化氢在150 GPa的磁化率随温度的变化(黑色点)^[13]; (c) 硫化氢在150 GPa下的XRD衍射图谱^[24]; (d) 理论预测和实验测量的硫化物的超导转变温度随压力的变化^[12,13,24,26,27]

Fig. 2. (a) The crystal structure of cubic phase of H₃S; (b) temperature dependence of the magnetization of sulfur hydride at a pressure of 155 GPa in zero-field cooled (ZFC) and 20 Oe field cooled (FC) modes (black circles)^[13]; (c) XRD patterns of sulfur hydride at 150 GPa^[24]; (d) pressure dependence of superconducting transition temperature T_c of sulfur hydride by theoretical predicted and experimental measured^[12,13,24,26,27].

对于B-H体系,除了常规的B₂H₆化合物外,在高压下也可能出现新型硼氢化合物^[22].理论预测BH在50 GPa到153 GPa之间可以与B₂H₆共存,在153 GPa后B₂H₆ (*P*2₁/*c*)分解,生成BH(*Ibam*)和H₂^[22]. *Ibam*-BH在168 GPa转变为*P*6/*mmm*结构,具有很强的B—B和B—H共价键,其在175 GPa的 T_c 为14.1—21.4 K.当压力达到350 GPa后,原本不稳定的B₂H₆重新变得稳定,形成了正交结构*Pbcn*^[35].在这个结构中H原子与B之间形成共价键,在费米面附近显示出非局域状态,使得体系成为良好的导体,为产生较大的电声耦合常数提供可能.理论预测在360 GPa时,*Pbcn*-B₂H₆超导转变温度可达到125 K^[35].

在共价型氢化物H_{*n*}X_{*m*}中,H将不会以独立的方式存在,而是与X元素形成较强的H—X共价键,结构具有很强的整体性.这种整体性使得体

系的光学支振动模式都对应H—X键的振动而非H本身.由于成键,更多的电子分布在H的周围,使得在费米能级附近的电子能够更充分地感受到H的振动.从谱函数上看,这种整体性使得体系中对电声耦合有贡献的频率范围变大,电声耦合常数变大.加之体系同时具备金属性,在费米面附近有更多的电子,使得此类体系有着非常奇异的超导电性.

2.2 离子型富氢化合物

代表性的离子型富氢化合物有Si₂H₆, AlH₃和GaH₃.我们课题组首次提出Si₂H₆在高压下形成*Pm*-3*m*结构,Si原子占据简单立方格点位置,H原子位于面心位置,更加振奋人心的是理论上预测这个简单结构的乙硅烷(Si₂H₆)在275 GPa的超导转变温度 T_c 高达139 K^[36].理论预测AlH₃

和GaH₃在高压下形成了A15结构(空间群为 $Pm\bar{3}n$), GaH₃在压力达到120 GPa时 T_c 高达102 K, 而AlH₃理论预测的超导转变温度在110 GPa时只有24 K. 造成如此大差异的原因主要有两方面: 1) 在对应的压力点, GaH₃费米面处的电子态密度要比AlH₃大, 而较大的电子态密度通常被认为是产生较大超导转变温度的一个必要条件; 2) AlH₃的电声耦合主要是由布里渊区高对称点 X 附近的声子振动模式主控的^[37], 而GaH₃的电声耦合是由全空间振动模式引起的, 这种差异可能导致GaH₃的电声耦合常数要比AlH₃大得多, 从而导致GaH₃的超导转变温度要比AlH₃高. 但是实验测量上直到164 GPa, 都没有观测到AlH₃的超导电性, 而GaH₃的超导电性还有待于实验的证实.

另外一类典型的离子型富氢化合物为碱土金属氢化物CaH₆^[38], MgH₆^[39]和过渡金属氢化物YH₆^[40], 它们在高压下形成体心立方结构空间群为 $Im\bar{3}m$. 在这类富氢化合物MH₆ ($M = \text{Mg, Ca, Y}$) 中有一个共同特点—— M 原子占据体心立方结构的格点位置, H原子位于立方结构的六个面, 形成了一个空间笼状结构. 对于MH₆ ($M = \text{Mg, Ca}$ 和 Y), 每个面存在4个H原子, 氢原子之间通过弱共价键相连, 它们的距离在300, 150和120 GPa分别为1.1, 1.24和1.31 Å, 类似于氢的原子相. 理论上预测MH₆ ($M = \text{Mg, Ca}$ 和 Y)电声耦合常数在300, 150和120 GPa分别为3.29, 2.69和2.93, 超导临界温度分别达到263, 235和264 K. 遗憾的是尽管这类富氢化合物呈现出较高的超导转变温度, 但是一直没有得到实验证明.

3 含有H₂分子单元的富氢化合物

高压下很多富氢化合物中H—H的距离相比同等压力下的固态氢中氢分子内部的H—H距离要长, 而H与H之间还存在很强的共价键相互作用, 所以这种H对通常被定义为H₂分子单元. H₂分子单元在富氢化合物中比较常见的, 据不完全统计在不同化学配比的氢化物中至少70多种高压结构包含H₂分子单元(仅限于二元氢化物), 这些氢化物主要包括LiH_{*n*}^[41], NaH_{*n*}^[42], KH_{*n*}^[43,44], RbH_{*n*}^[45], CsH_{*n*}^[46], MgH₄^[47], CaH_{4,12}^[38], SrH₄^[48,49], BaH_{*n*}^[50], InH_{3,5}^[51], GeH₄^[52], SnH₄^[53,54], PbH₄^[55], AsH₈^[56], SbH₄^[57], BiH_{*n*}^[58], TeH_{*n*}^[59], PoH_{*n*}^[60], H_{3,7}Cl^[61], H_{*n*}I^[62,63], SiH₄(H₂)₂^[64,65]和

GeH₄(H₂)₂^[66]等. 这里只介绍几种典型的含有H₂单元的富氢化合物, 如图3所示.

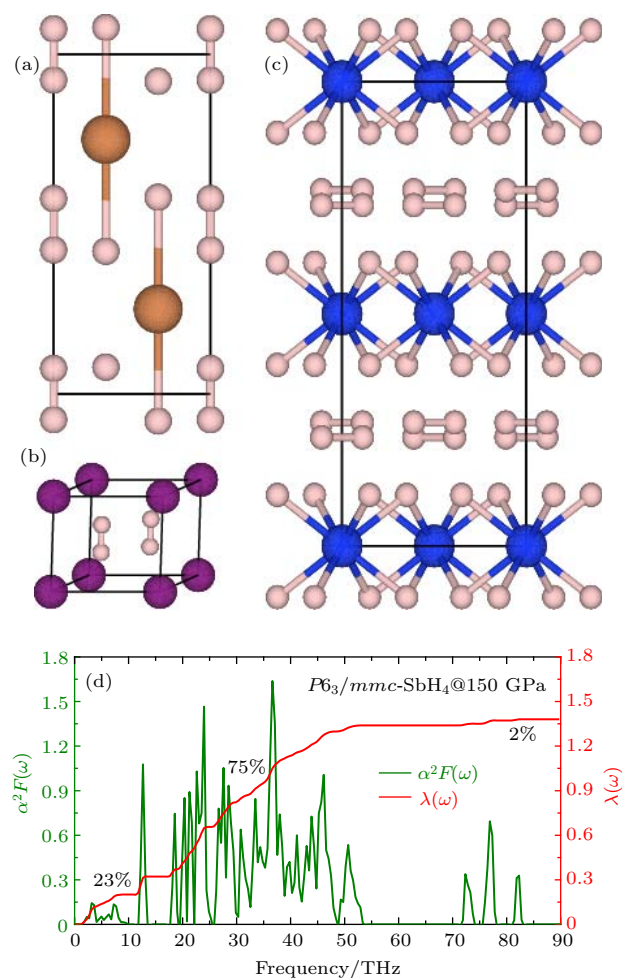


图3 (a) $P6_3/mmc$ -SbH₄的晶体结构; (b) $P6/mmm$ -H₄I的晶体结构; (c) $Ccca$ -SiH₄(H₂)₂的晶体结构; (d) $P6_3/mmc$ -SbH₄在150 GPa的Eliashberg光谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和积分的电声耦合常数 $\lambda(\omega)$ ^[58]

Fig. 3. The crystal structure of (a) $P6_3/mmc$ -SbH₄, (b) $P6/mmm$ -H₄I, and (c) $Ccca$ -SiH₄(H₂)₂; (d) the Eliashberg phonon spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ and the electron-phonon integral $\lambda(\omega)$ of $P6_3/mmc$ -SbH₄ at 150 GPa^[58].

除了H₂分子单元, 还存在多余的氢与非氢元素形成共价键或者离子键, 如 $C2/c$ -GeH₄^[52], $P6_3/mmc$ -SnH₄^[54]和 $P6_3/mmc$ -SbH₄^[57], 它们在220, 200和150 GPa的电声耦合常数分别为1.12, 0.87和1.26, 超导转变温度分别达到64, 62和118 K. 对于这三种氢化物, 它们的声子谱主要被分为三部分: 低频区主要是由非氢元素的振动引起的, 中频区的振动主要与H的振动有关, 而高频区域主要是由H₂分子单元的振动导致的. H₂分子单元的振动对电声耦合的贡献非常小, $C2/c$ -GeH₄, $P6_3/mmc$ -SnH₄和 $P6_3/mmc$ -

SbH₄ 中 H₂ 分子单元对电声耦合的贡献仅仅达到了 4%, 3.7% 和 2%. *P6₃/mmc*-SbH₄ 的成键形式比较特殊, Sb 原子与氢原子之间形成弱的共价键, 与 H₂ 分子单元之间的作用主要是离子相互作用, 如图 3(a) 所示. H₂ 分子单元的存在有利于提高氢化物中声子振动频率的对数平均值 ($\omega_{\log}$), 在相应的压力点它们的数值分别达到了 897, 1135 和 1118.6 K.

高压下, SnH₄, TeH₄, H₄I 形成六角结构 *P6/mmm* [53,59,62], 如图 3(b) 所示, 在这类结构中所有的 H 全部形成 H₂ 分子单元, 它们在 120, 170 和 120 GPa 的电声耦合常数分别为 1.20, 1.46 和 0.50, 超导转变温度分别为 80, 104 和 6 K. 与其他含有 H₂ 分子单元的富氢化物类似, *P6/mmm*-SnH₄, *P6/mmm*-TeH₄ 和 *P6/mmm*-H₄I 中, H₂ 分子单元的振动对电声耦合的贡献也非常小, 分别为 7%, 5% 和 9.4%, 但是它的出现被认为是有利于提高 $\omega_{\log}$. *P6/mmm*-SnH₄ 是一个亚稳结构, 出现了由费米面嵌套和科恩异常引起声子软化行为, 声子软化有利于提高电声耦合强度, 从而提高了其超导转变温度 [53]. Te-H 体系没有形成类似于 S-H [12,20] 和 Se-H [21] 体系最稳定的 MH₃ ($M = \text{S, Se}$) 化学配比的氢化物, 而是形成了 *P6/mmm*-TeH₄ 这种离子型的氢化物 [59], 主要是因为 Te 元素的原子半径要比 S 与 Se 大得多, 而且 Te 元素的电负性要比 S 和 Se 小. *P6/mmm* H₄I 的超导转变温度很低, 主要是由弱的电声子相互作用引起的. 高压下 H-I 体系中还存在一个新的氢化物 H₂I, 它存在两个高压相正交 *Pnma* (100—246 GPa) 和六角 *R-3m* (246—300 GPa) [62]. 在 *Pnma* 相中, 所有 H 形成 H₂ 分子单元, 碘形成了单原子碘晶格. *R-3m* 相中, H₂ 分子单元消失, 形成了原子相. 进一步的电声相互作用计算表明 *Pnma* 和 *R-3m* 在 240 GPa 的 T_c 分别为 3.8 K 和 33 K, 发现原子相 *R-3m* 超导转变温度比它的前一个相 *Pnma* (含有 H₂ 分子单元) 提高了近 8 倍.

另外, 实验上在 6.8 GPa 和 7.5 GPa 以上还分别合成了常压下难以形成的含 H₂ 分子更多的氢化物 SiH₄(H₂)₂ 和 GeH₄(H₂)₂ [64,66], 随后理论研究了它们在高压下的结构及超导电性. 在这类氢化物中, MH₄ ($M = \text{Si, Ge}$) 还保持其分子特征, MH₄ 与 H₂ 分子单元之间主要是范德瓦耳斯相互作用. 对于 SiH₄(H₂)₂ 的低压区 (6.8 GPa), 实验和理论提出多个可能结构: *F-43m* [64,67], *I-4m2* [68—70],

Pmn2₁ [69]. 另外理论还预测了高压金属结构 *P1* (125 GPa) 和 *Ccca* (248 GPa) [71], 如图 3(c) 所示, *Ccca* 在 250 GPa 的 T_c 为 98—107 K, H₂ 分子单元的振动对电声耦合的贡献仅有 1%. 对于 GeH₄(H₂)₂, 理论也提出了很多高压结构, 其中 *P2₁/c* 结构稳定存在于 220 GPa 以上, 理论预测它在 250 GPa 的 T_c 为 76—90 K [72].

通过总结对比可以发现三个规律: 1) 含有 H₂ 分子单元氢化物的声子谱通常分为三个振动区域, 低频区主要是由非氢元素的振动引起的, 中频区的振动主要与 H 的振动有关, 而高频区域主要是由 H₂ 分子单元的振动导致的; 2) 体系中的 H₂ 分子单元对体系的电声耦合强度 λ 的贡献非常小 (小于 10%), 对电声耦合贡献最大的是中频区的振动; 3) 尽管 H₂ 分子单元对电声耦合的贡献很小, 但是它的出现通常意味着体系具有较高的振动频率, 从而导致一个较大的 $\omega_{\log}$, 能够提高超导转变温度 T_c .

4 含有 H₃ 分子单元的富氢化合物

1911 年, 约瑟夫·汤姆逊 [73] 首次通过质谱仪发现了三氢阳离子 H₃⁺. 1935 年, 库尔森 [74] 提出三氢阳离子具有平面正三角形空间构型的理论, 其 H—H 键长为 0.873 Å. 20 世纪 80 年代, 通过频率调制检测技术获得了 H₃⁺ 的光谱, 随后的 90 年代早期则是在木星、土星和天王星的电离层中发现了 H₃⁺, 2006 年冈武史 [75] 宣布星际介质中普遍存在 H₃⁺. 对于三氢 H₃⁻ 阴离子, 理论提出直线型构型, 并且认为 H₃⁻ 不稳定可能会分解成 H₂ 单元和 H⁻, 到 20 世纪 90 年代, 第一性原理计算发现 H₃⁻ 在势能面上具有极小值 [76], 而一直到 2003 年才通过实验观测到它的存在 [77,78]. 理论预测高压下在金属氢化物 RbH_{3,5} [45], CsH₃ [46], BaH_{6,8} [50] 和 InH₃ [51], KH₆ [44] 等出现了直线型的 H₃⁻ 分子单元, 在 H₂F, H₃F, H₅F, H₅Cl 和 H₅Br 中发现了三角形的 H₃⁺ 分子单元 [61,79—81], 但只有 *P4/mmm*-BaH₆ 和 *R-3*-InH₃ 在高压下金属化, 超导转变温度分别为 38 K 和 40 K [50,51].

对于 Rb-H 体系 [45], RbH₅ 在 15—220 GPa 范围内最稳定, 当压力大于 220 GPa 时, 焓值最低的是 RbH₃, 其稳定状态可以持续到 250 GPa, 且这两种配比的化合物都出现了直线型的 H₃⁻ 单元, 如图 4(a) 所示. 其中, RbH₅-*Cmcm* 结构在 100 GPa 下, H₃⁻ 单元中 H—H 键的键长为 0.91 Å. RbH₃ 存

在两个高压相 $I4_1/amd$ 和 $Cmmm$, 这两个相最大的不同之处在于: 沿 H_3^- 分子轴线方向, 前者的 Rb^+ 和 H_3^- 是交替出现的, 而后者则是重复出现的. 此外, 在 220 GPa 压强以内, RbH_5-Cmcm , RbH_3-I4_1/amd 和 RbH_3-Cmmm 均未表现出金属性. 与 RbH_3 类似的是, CsH_3 以 $[H_3]^- [Cs]^+$ 的形式稳定存在于 30—150 GPa 压力范围内, 低于 40 GPa 时, 焓值最低结构是 $Cmmm$, 40 GPa 以上 $I4_1/amd$ 相稳定, 二者的焓值极为接近^[46]. CsH_3-Cmmm 结构中 Cs^+ 形成稍稍扭曲的三角形, 并以 AAA 方式堆垛, H_3^- 穿插在层间. 对于 H_3^- , 层内与层间 H—H 键的键长分别为 0.931 和 1.758 Å.

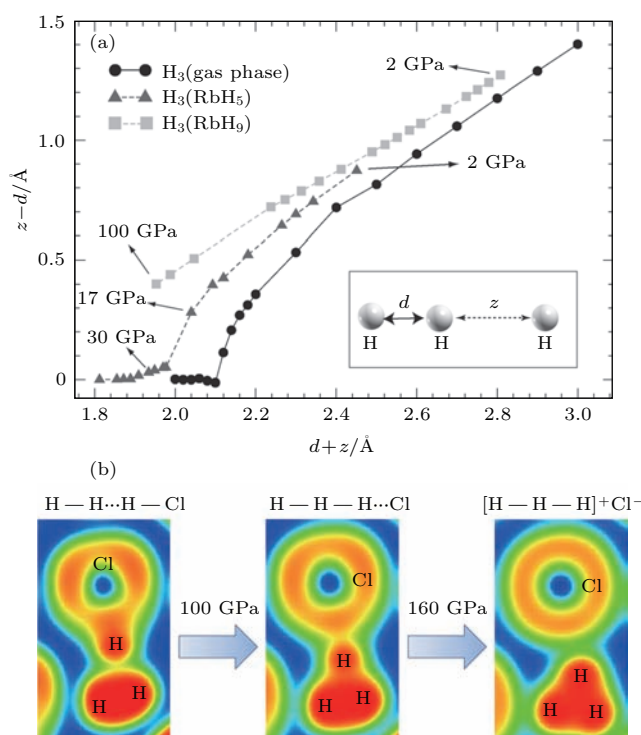


图4 (a) 在气体相、 $lp-RbH_9$ 和 $lp-RbH_5$, $H^- \cdots H_2$ 结构单元(插图)中 $z-d$ 的值随 $d+z$ 的变化^[45]; (b) $Cc-H_5Cl$ 结构的电子局域函数值随压力的变化^[61]

Fig. 4. (a) Difference between the z and d distances in an $H^- \cdots H_2$ fragment (see inset) plotted versus their sum for an isolated H_3^- molecule in the gas phase, $lp-RbH_9$ and $lp-RbH_5$ ^[45]; (b) electron localization function maps of $Cc-H_5Cl$ with increasing pressure^[61].

BaH_6 最稳定的结构是 $Fddd$, 以 $[H_3]_2^{2-} [Ba]^{2+}$ 的形式存在^[50]. 其中, H_3^- 在晶体中按人字形排列, 70 GPa 时, H_3^- 分子内和分子间 H—H 键的距离分别为 0.93 和 1.86 Å. 当压强增至 80 GPa, BaH_6 开始变得不稳定, 被 BaH_8 所替代, 继续加压至 150 GPa, BaH_6 又重新落在凸包图上, 此时出现了两个竞争相—— $P4/mmm$ 和 $Imm2$. 与 $Fddd$

结构不同, $Imm2$ 结构中的 H_3^- 并不对称, 其分子内 H—H 键的键长在 150 GPa 时分别为 0.91 和 0.94 Å, 而 $P4/mmm$ 相中 H 的存在形式可以看成是 H_2 分子和 H^- . 在压力作用下, 上述三种结构均可实现金属化, 且 BaH_6-P4/mmm 在 100 GPa 时超导转变温度达到了 30—38 K, 电声耦合贡献主要来自 H_2 单元和 $[H]^-$ 阴离子.

在 In-H 体系中^[51], InH_5-P2_1/m 结构在 120 GPa 时开始保持稳定直至 233 GPa, 进一步加压会导致 InH_5 的分解, InH_3-R-3 结构将其取而代之, 然后一直保持稳定到 300 GPa. InH_3 在 200 GPa 时的 $R-3$ 相中出现了直线型的 H_3^- 单元, In 原子形成配位数为 6 的网状结构. 其中, H_3 单元中最短的 H—H 键键长是 0.872 Å, In 原子之间最短的距离为 2.545 Å. 此外, 通过电子局域函数和 Bader 分析得出 In 和 H 之间形成的是离子键, 且电荷从 In 转移到 H 原子. 通过计算其能带结构, 发现 InH_3-R-3 在 200 GPa 下是金属化的, 随后理论预测其超导转变温度为 34.1—40.5 K, 并且 T_c 随压力的增加而减小, 主要原因是电声耦合常数 λ 和费米面处的电子态密度 $N(E_F)$ 随压力的增加而相对减小.

KH_6 存在两个稳定的高压相^[44], 70—166 GPa 范围内 $C2/m$ 相焓值最低, 当压强大于 166 GPa 时, $C2/c$ 结构开始变得稳定, 一直持续到 300 GPa. 其中, $C2/m$ 相中不仅有 H_2 分子单元, 还出现了直线型的 H_3 分子单元, H_2 和 H_3 单元共同组成一维网状结构. 由于钾原子对氢原子的化学预压缩作用, 使得电子从 K 转移到 H, 甚至部分 H_2 单元解体, 从而形成 H_3 单元. 100 GPa 时, H_3 单元中 H 原子之间的距离分别为 0.85 和 1.00 Å. 当压强增至 166 GPa 时, H_3 结构单元解离形成 H_2 单元, 架构成一维网状结构, 并与 K 原子一起层层堆垛, 这就是新的 $C2/c$ 结构. 通过电子结构计算, 发现 $C2/m$ 相为绝缘体, 而 $C2/c$ 相在其稳定的压强范围内是一种金属结构. 对于 $C2/c$ 相, 2 个 H 原子成键, 组成一维导电链结构, 并且理论预测其在 166 GPa 的超导转变温度为 58.66—69.84 K.

2015 年, 在高压下首次发现正三角形 H_3^+ 分子单元稳定存在于新型卤族氢化物 H_5Cl 和 H_5Br 中^[61,79,80], 另外在 H_2F , H_3F 和 H_5F 中也发现了 H_3^+ 分子单元, 分别以 $[H_3]^{\delta+} [HF_2]^{\delta-}$ ($\delta = 0.75$), $[H_3]^{\delta+} [F]^{\delta-}$ ($\delta = 0.73$) 和 $[H_3]^{\delta+} [HF_2]^{\delta-} [H_2]$ 的形式存在, 尽管它们在能量上都是亚稳态^[61]. 新型氢化物 H_5Cl 以 $[H_3]^+ [Cl]^- [H_2]$ 的形式稳定存在

于120—250 GPa压力范围内^[61,80], 结构空间群为 Cc . 220 GPa下 H_5Cl 化合物中 H_3^+ 分子键长分别为0.879, 0.876和0.880 Å, 形成了准等边三角形, 与孤立的 H_3^+ 分子键长非常接近. 通过比较原子间键长、Mulliken布居、电子局域函数和Bader电荷分析随压力的变化, 清晰地看到了 H_3^+ 分子单元的形成过程, 如图4(b)所示. 发现压力导致的电荷从H原子转移到Cl, 使得H—Cl共价键键长逐渐拉伸, 最后断裂形成了 H_3^+ 和 Cl^- . 另外富氢化合物 H_2Cl , H_3Cl 和 H_7Cl 在高压下也能稳定存在, 这几个高压结构存在 H_2 分子单元, H_2Cl 在341 GPa以上形成六角 $R-3m$ 结构, 理论预测其在450 GPa的 T_c 为43.9—44.8 K^[81].

HBr与 H_2S 类似, 高压下变得不稳定, 在64 GPa会分解为新型溴氢化物 H_2Br 和单质Br^[79]. 与 H_5Cl 相似, 在 H_5Br 中也出现了 $[H_3]^+[Cl]^- [H_2]$ 形式, 在103—140 GPa范围内以 Cc 结构存在(与 H_5Cl-Cc 等结构), 之后转变为能量更低的 $Pmn2_1$ 结构. 在140 GPa时, $H_5Br-Pmn2_1$ 结构中的 H_3^+ 分子键长分别为0.903, 0.903和0.911 Å. 另外富氢化合物 H_2Br , H_3Br , H_4Br 和 H_7Br 在高压下也能稳定存在, 都存在 H_2 分子单元. H_2Br 以 $C2/c$ 结构稳定存在于30—180 GPa, 在这个结构中包含两个HBr分子链和一个 H_2 分子单元, 它们之间靠范德瓦耳斯力结合形成了主客结构. 之后变得不稳定, 一直到240 GPa才以 $Cmcm$ 结构稳定存在, 理论预测其在240 GPa的 T_c 为12.1 K. 与H—Cl化合物不同, 在H—Br化合物中出现了 H_4Br , 以 $P6_3/mmc$ 结构稳定存在于240—300 GPa, 理论预测其在240 GPa的 T_c 为2.4 K.

与 H_nF 和 H_nCl 不同, 高压下的H—I化合物中没有发现 H_3^+ 分子单元. HI大约在6.7 GPa就会分解为元素单质 H_2 和 I_2 , 在高压下又形成了含氢量较高的化合物 H_2I , H_4I 和 H_5I , 而富碘的化合物 HI_2 和 HI_3 不能稳定存在^[62], H_2I 和 H_4I 的高压结构及超导电性已在前面介绍.

5 结论与展望

本文对高压下几种典型的含有原子氢、 H_2 分子单元和 H_3 分子单元的富氢化合物在晶体结构、稳定性、原子间相互作用、金属化、超导电性等方面进行了简单的介绍. 通过对比可以发现, 含有原子氢的富氢化合物在高压下普遍具有较高

的超导转变温度, 如实验和理论都证实 $Im-3m-H_3S$ 在高压下的 T_c 高达200 K, 理论预测 $Im-3m-MH_6$ ($M = Mg, Ca, Y$) 在300, 150和120 GPa的 T_c 分别达到263, 235和264 K, $Pm-3m-Si_2H_6$ 在275 GPa高达139 K, $Pm-3n-GaH_3$ 在120 GPa时 T_c 为102 K. 对于含有 H_2 分子单元的富氢化合物, 有些超导转变温度较高, 如 $P6_3/mmc-SbH_4$, 在150 GPa的 T_c 达到118 K, $Ccca-SiH_4(H_2)_2$ 在250 GPa的 T_c 为107 K, 与之形成对比的是, 某些氢化物如 $P6_3/mmc-H_4I$ 的 T_c 较低, 在120 GPa只有6 K, H_2 分子单元在这类氢化物中扮演什么角色还需要继续深入研究. 目前来看, 含有 H_3 分子单元的富氢化合物不具备较高的超导转变温度. 另外, 高压下富氢化合物的高对称性结构都呈现出非常高的超导转变温度, 尤其是立方相结构, 例如六角的 $P6_3/mmc-SbH_4$ 和正交 $Ccca-SiH_4(H_2)_2$ 在高压下的 T_c 突破了100 K, 而体心立方 $Im-3m-H_3S$ 和 $Im-3m-MH_6$ ($M = Mg, Ca, Y$) 在高压下的 T_c 都突破了200 K. 早在20世纪70年代, 著名的超导材料专家Matthias根据已知的金属及合金的超导转变温度的特点总结了6个规律, 即著名的Matthias rules^[82,83], 尽管现在看来这几条规律都已经被打破, 但是其中有一条“high symmetry is good, cubic symmetry is best”对于富氢化合物来说还是适用的. 总之, 最近理论和实验发现高压下硫氢化物的超导转变温度为200 K, 这给高压富氢化合物的研究注入了新的力量, 期望以后总结经验规律, 设计或者探索出可能具备更高超导转变温度的氢基超导体.

参考文献

- [1] Mazin I I 2015 *Nature* **525** 40
- [2] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Physik. B* **64** 189
- [3] Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, Huang Y Z, Liu J X, Chen G H, Li S L, Guo S Q, He Y Y 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘锦湘, 陈庚华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 科学通报 **32** 177]
- [4] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huang Y Z, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L Z, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 412 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈庚华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清 1987 科学通报 **32** 412]
- [5] Hor P H, Meng R L, Wang Y Q, Gao L, Huang Z J, Bechtold J, Forster K, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1891

- [6] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4260
- [7] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [8] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [9] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [10] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [11] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Zheng C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [12] Duan D, Liu Y, Tian F, Li D, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2014 *Sci. Rep.* **4** 6968
- [13] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [14] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [15] Wigner E, Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764
- [16] Ashcroft N W 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748
- [17] Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E 2016 *Nature* **529** 63
- [18] Ashcroft N W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002
- [19] Allen P B, Dynes R C 1975 *Phys. Rev. B* **12** 905
- [20] Duan D, Huang X, Tian F, Li D, Yu H, Liu Y, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 180502
- [21] Zhang S, Wang Y, Zhang J, Liu H, Zhong X, Song H F, Yang G, Zhang L, Ma Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 15433
- [22] Hu C H, Oganov A R, Zhu Q, Qian G R, Frapper G, Lyakhov A O, Zhou H Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 165504
- [23] Strobel T A, Ganesh P, Somayazulu M, Kent P R C, Hemley R J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 255503
- [24] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, Shimizu K, Erements M I, Drozdov A P, Troyan I A, Hirao N, Ohishi Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 835
- [25] Troyan I, Gavriluk A, Rüffer R, Chumakov A, Mironovich A, Lyubutin I, Perekalin D, Drozdov A P, Erements M I 2016 *Science* **351** 1303
- [26] Huang X, Wang X, Duan D, Bertil. S, Xin L, Huang Y, Li F, Zhou Q, Liu B, Cui T 2016 [arXiv:1610.02630](https://arxiv.org/abs/1610.02630) [cond-mat.supr-con]
- [27] Li Y, Hao J, Liu H, Li Y, Ma Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 174712
- [28] Ishikawa T, Nakanishi A, Shimizu K, Katayama-Yoshida H, Oda T, Suzuki N 2016 *Sci. Rep.* **6** 23160
- [29] Li Y, Wang L, Liu H, Zhang Y, Hao J, Pickard C J, Nelson J R, Needs R J, Li W, Huang Y, Errea I, Calandra M, Mauri F, Ma Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 020103
- [30] Goncharov A F, Lobanov S S, Kruglov I, Zhao X M, Chen X J, Oganov A R, Konôpková Z, Prakapenka V B 2016 *Phys. Rev. B* **93** 174105
- [31] Bernstein N, Hellberg C S, Johannes M D, Mazin I I, Mehl M J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 060511
- [32] Papaconstantopoulos D A, Klein B M, Mehl M J, Pickett W E 2015 *Phys. Rev. B* **91** 184511
- [33] Quan Y, Pickett W E 2016 *Phys. Rev. B* **93** 104526
- [34] Ge Y, Zhang F, Yao Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 224513
- [35] Abe K, Ashcroft N W 2011 *Phys. Rev. B* **84** 104118
- [36] Jin X, Meng X, He Z, Ma Y, Liu B, Cui T, Zou G, Mao H K 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 9969
- [37] Kim D Y, Scheicher R H, Ahuja R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 100102
- [38] Wang H, John S T, Tanaka K, Iitaka T, Ma Y 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 6463
- [39] Feng X, Zhang J, Gao G, Liu H, Wang H 2015 *RSC Adv.* **5** 59292
- [40] Li Y, Hao J, Liu H, Tse J S, Wang Y, Ma Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 9948
- [41] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft N W, Oganov A R, Lyakhov A O 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 17640
- [42] Baettig P, Zurek E 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 237002
- [43] Hooper J, Zurek E 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 13322
- [44] Zhou D, Jin X, Meng X, Bao G, Ma Y, Liu B, Cui T 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014118
- [45] Hooper J, Zurek E 2012 *Chem. A: Europ. J.* **18** 5013
- [46] Shamp A, Hooper J, Zurek E 2012 *Inorg. Chem.* **51** 9333
- [47] Lonie D C, Hooper J, Altintas B, Zurek E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 054107
- [48] Hooper J, Terpstra T, Shamp A, Zurek E 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6433
- [49] Wang Y, Wang H, Tse J S, Iitaka T, Ma Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 19379
- [50] Hooper J, Altintas B, Shamp A, Zurek E 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 2982
- [51] Liu Y, Duan D, Tian F, Liu H, Wang C, Huang X, Li D, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 *Inorg. Chem.* **54** 9924
- [52] Gao G, Oganov A R, Bergara A, Martinez-Canales M, Cui T, Iitaka T, Ma Y, Zou G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107002
- [53] Tse J S, Yao Y, Tanaka K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 117004
- [54] Gao G, Oganov A R, Li P, Li Z, Wang H, Cui T, Ma Y, Bergara A, Lyakhov A O, Iitaka T, Zou G 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 1317
- [55] Zaleski-Ejgierd P, Hoffmann R, Ashcroft N W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 037002
- [56] Fu Y, Du X, Zhang L, Peng F, Zhang M, Pickard C J, Needs R J, Singh D J, Zheng W, Ma Y 2016 *Chem. Mater.* **28** 1746
- [57] Ma Y, Duan D, Li D, Liu Y, Tian F, Huang X, Zhao Z, Yu H, Liu B, Cui T 2015 [arXiv:1506.03889](https://arxiv.org/abs/1506.03889) [cond-mat.supr-con]
- [58] Ma Y, Duan D, Li D, Liu Y, Tian F, Yu H, Xu C, Shao Z, Liu B, Cui T 2015 [arXiv:1511.05291](https://arxiv.org/abs/1511.05291) [cond-mat.supr-con]
- [59] Zhong X, Wang H, Zhang J, Liu H, Zhang S, Song H F, Yang G, Zhang L, Ma Y 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 057002

- [60] Liu Y, Duan D, Tian F, Wang C, Wu G, Ma Y, Yu H, Li D, Liu B, Cui T 2015 *RSC Adv.* **5** 103445
- [61] Duan D, Huang X, Tian F, Liu Y, Li D, Yu H, Liu B, Tian W, Cui T 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 11059
- [62] Duan D, Tian F, Liu Y, Huang X, Li D, Yu H, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 32335
- [63] Shamp A, Zurek E 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4067
- [64] Strobel T A, Somayazulu M, Hemley R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 065701
- [65] Wang S, Mao H K, Chen X J, Mao W L 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 14763
- [66] Strobel T A, Chen X J, Somayazulu M, Hemley R J 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 164512
- [67] Chen X Q, Wang S, Mao W L, Fu C L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104115
- [68] Michel K, Liu Y, Ozolins V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174103
- [69] Li Y, Gao G, Li Q, Ma Y, Zou G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064104
- [70] Yao Y, Klug D D 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 20893
- [71] Li Y, Gao G, Xie Y, Ma Y, Cui T, Zou G 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 15708
- [72] Zhong G, Zhang C, Chen X, Li Y, Zhang R, Lin H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5225
- [73] Thomson J J 1911 *Philos. Mag.* **21** 225
- [74] Coulson C A 1935 *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **31** 244
- [75] Oka T 2013 *Chem. Rev.* **113** 8738
- [76] Stärock J, Meyer W 1993 *Chem. Phys.* **176** 83
- [77] Wang W, Belyaev A K, Xu Y, Zhu A, Xiao C, Yang X F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **377** 512
- [78] Golser R, Gnaser H, Kutschera W, Priller A, Steier P, Wallner A, Čížek M, Horáček J, Domcke W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 223003
- [79] Duan D, Tian F, Huang X, Li D, Yu H, Liu Y, Ma Y, Liu B, Cui T 2015 arXiv:1504.01196 [cond-mat.supr-con]
- [80] Wang Z, Wang H, Tse J S, Iitaka T, Ma Y 2015 *Chem. Sci.* **6** 522
- [81] Zeng Q, Yu S, Li D, Frapperb G, Oganov A R 2015 arXiv:1508.01395 [cond-mat.mtrl-sci]
- [82] Pickett W E 2001 *Physica B* **296** 112
- [83] Mazin I I 2010 *Nature* **464** 183

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures^{*}

Duan De-Fang Ma Yan-Bin Shao Zi-Ji Xie Hui Huang Xiao-Li
Liu Bing-Bing Cui Tian[†]

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

(Received 16 November 2016; revised manuscript received 3 December 2016)

Abstract

Metallic hydrogen can be realized theoretically at high pressure, which suggests that it will be a room-temperature superconductor due to the high vibrational frequencies of hydrogen atoms. However, the metallic state of hydrogen is not observed in experiment at up to 388 GPa. Scientists have been exploring various new ways to achieve hydrogen metallization. Hydrogen-rich compounds can be metallized at much lower pressures because of chemical pre-compression. Moreover, because such materials are dominated by hydrogen atoms, some novel properties can be found after metallization, such as high T_c superconductivity. Therefore, hydrogen-rich compounds are potential high-temperature superconductors, and this method is also believed to be an effective way to metalize hydrogen, which has aroused significant interest in lots of fields, such as physics, material science, etc. In a word, hydrogen-rich compounds are expected to become a new member of superconductor family: hydrogen-based superconductor. Very recently, the theoretical prediction and the successful experimental discovery of high-temperature superconductivity at 200 K in a sulfur hydride compound at high pressure have set a record, which inspired further efforts to study the superconductivity of hydrogen-rich compounds. The present review focuses on crystal structures, stabilities, interaction between atoms, metallization, and superconductivity of several typical hydrogen-rich compounds at high pressures. Furthermore, higher T_c superconductors can be expected to be found in hydrogen-rich compounds in the future.

Keywords: high pressure, hydrogen-rich compounds, crystal structure, superconductivity

PACS: 61.50.Ks, 74.70.Ad, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.66.036102

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51632002, 11674122, 51572108, 11204100, 11504127, 11634004) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT_15R23).

[†] Corresponding author. E-mail: cuitian@jlu.edu.cn