

## 专题: 超导及其应用

## 高压下富氢高温超导体的研究进展\*

孙莹<sup>1)2)</sup> 刘寒雨<sup>1)2)3)†</sup> 马琰铭<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 计算方法与软件国际中心, 长春 130012)

3) (吉林大学, 未来科学国际合作联合实验室, 长春 130012)

(2020 年 12 月 22 日收到; 2020 年 12 月 30 日收到修改稿)

近年来, 高压强极端条件下的富氢化合物成为高温超导研究的热点目标材料体系. 该领域目前取得了两个标志性重要进展, 先后发现了共价型  $\text{H}_3\text{S}$  富氢超导体 ( $T_c = 200\text{ K}$ ) 和以  $\text{LaH}_{10}$  ( $T_c = 260\text{ K}$ ,  $-13\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{YH}_6$ ,  $\text{YH}_9$  等为代表的一类氢笼合物结构的离子型富氢超导体, 先后刷新了超导温度的新纪录. 这些研究工作燃发了人们在高压下富氢化合物中发现室温超导体的希望. 本文重点介绍高压下富氢高温超导体的相关研究进展, 讨论富氢化合物产生高温超导电性的物理机理, 展望未来在富氢化合物中发现室温超导体的可能性并提出多元富氢化合物候选体系.

关键词: 富氢超导体, 高压强极端条件, 结构预测

PACS: 74.62.Bf, 74.62.Fj, 74.10.+v

DOI: 10.7498/aps.70.20202189

## 1 引言

新型高温超导体是凝聚态物理领域的前沿研究热点. 我国科学家长期坚持高温超导体的研究, 在国际本领域形成了集体优势, 持续获得原创性成果, 为高温超导体研究领域的发展做出了卓越的贡献<sup>[1–6]</sup>. 特别是赵忠贤先生领衔的研究团队分别在 1989 和 2013 年, 凭借“液氮温区氧化物超导体的发现”成果和“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”成果, 两次荣获国家自然科学奖一等奖, 相关成果在国际上产生了重大影响.

高压强 (高压) 极端条件可以有效调控凝聚态物质的晶体结构和电子结构, 成为提升超导体的超导温度 ( $T_c$ ) 和制备新型超导体的重要手段<sup>[7–9]</sup>. 在常压条件下, 单质元素超导体有 30 种, 在高压条件下单质元素超导体的数目拓展到了 53 种, 数目

增多了近 80%<sup>[7,10,11]</sup>; 在常压条件下, 铜基高温超导体  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m = 1, 2$  和  $3$ ,  $\delta$  是掺杂比例) 的  $T_c$  值为  $133\text{ K}$ <sup>[12]</sup>, 在高压条件下 (约  $31\text{ GPa}$ ) 其  $T_c$  提高至  $164\text{ K}$ <sup>[3,4]</sup>, 是已知铜基高温超导体  $T_c$  的最高值; 赵忠贤先生的研究团队<sup>[13]</sup> 曾利用高温高压合成方法制备了  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  超导材料, 其  $T_c$  高达  $55\text{ K}$ , 创造了当时铁基材料的高温超导纪录. 这一类利用高压手段提升超导电性和制备新型超导体的例子不胜枚举, 高压超导材料的研究进展可参考相关综述文献<sup>[7,8,14–16]</sup>.

近年来, 高压下富氢化合物成为超导研究领域的热点材料体系, 人们先后发现了共价型  $\text{H}_3\text{S}$  富氢超导体<sup>[17]</sup> 和以  $\text{LaH}_{10}$ <sup>[18,19]</sup> 为代表的一类氢笼合物结构的离子型富氢超导体<sup>[18–22]</sup>, 相继创造了超导温度的新纪录 ( $\text{LaH}_{10}$  最高  $T_c$  值达到  $260\text{ K}$ <sup>[19]</sup>), 燃发了人们在富氢化合物中寻找室温超导体的希

\* 国家自然科学基金重大项目 (批准号: 52090024)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB33000000)、国家自然科学基金 (批准号: 12074138) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2020M681032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lhy@calypso.cn

‡ 通信作者. E-mail: mym@jlu.edu.cn

望. 令人欣慰的是, 我国科学家在高压下富氢高温超导体的研究中发挥了主导作用, 相关的原创理论工作<sup>[23–25]</sup>引领了后续的重要实验发现<sup>[17–22]</sup>. 本文首先阐述金属氢的概念和研究现状, 然后聚焦论述高压下富氢高温超导体的相关研究进展, 讨论富氢化合物产生高温超导电性的物理机理, 最后展望未来在富氢化合物中发现室温超导体的可能性, 并提出候选体系.

## 2 金属氢

在常压条件下, 氢以  $H_2$  气体分子的形态存在, 在大约 14 K 的低温条件下固体化为分子相的固体氢, 是一种宽带隙绝缘体. 1935 年, Wigner 和 Huntington<sup>[26]</sup> 首次提出了“金属氢”这一概念. 他们从理论上提出, 在高压条件下, 固体氢中的氢分子可能解离为氢原子, 此时固体氢由分子相 ( $H_2$ ) 转变为原子相 (H), 并伴随着绝缘态至金属态的物性转变<sup>[26]</sup>. 1968 年, 美国科学院院士 Ashcroft<sup>[27]</sup> 基于 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 超导理论<sup>[28]</sup>, 进一步提出了金属氢是高温超导体的学术观点, 并指出极高的德拜温度和超强的电子-声子相互作用是金属氢具有高温超导电性的物理根源. 后续的数值计算模拟进一步表明固体氢可能在约 500 GPa 时转变为金属相<sup>[29–34]</sup>. 依据不同的晶体结构模型, 金属氢的理论预测  $T_c$  值可达 145–764 K<sup>[29–34]</sup>.

受上述理论工作启发, 实验科学家一直在尝试制备金属氢<sup>[35–38]</sup>. 遗憾的是, 经过 80 多年的不懈努力, 至今未能观察到原子相金属氢的确切证据. 这主要是因为合成金属氢所需的实验压强或许高达约 500 GPa, 这超过当前静高压实验方法的技术极限. 诺奖得主 Ginzburg<sup>[39]</sup> 曾将金属氢难题列入 21 世纪 30 个重要的物理问题之一. 金属氢也被学界称为高压研究领域的一个科学圣杯.

## 3 高压下的富氢化合物及其高温超导电性

由于通过高压下的固体氢来获取金属氢的目标长期未能实现, 人们将目光转移到了高压下的富氢化合物, 希望利用非氢元素对氢的化学预压作用, 在实验可以企及的较低压强条件下, 在富氢化合物中获取金属氢和高温超导电性<sup>[7,40,41]</sup>. 早在

70 年代初, 这一学术思想就在假想的  $LiH_2F$  化合物<sup>[42]</sup> 中进行过计算尝试, 但至今实验上无法利用这一途径制备出金属氢. 在常压或较低压强条件下发现的一系列低氢含量的离子型金属氢化物超导材料 (如  $Th_4H_{15}$ <sup>[43]</sup>,  $PdH$ <sup>[44,45]</sup>,  $Pd_{0.55}Cu_{0.45}H_{0.7}$ <sup>[46]</sup>,  $NbH_{0.69}$ <sup>[47]</sup> 等) 中,  $Pd_{0.55}Cu_{0.45}H_{0.7}$  具有最高 16.6 K<sup>[46]</sup> 的超导温度. 由于这些金属氢化物的氢含量低, 氢对超导没有实质性的贡献.

从 70 年代开始, 富氢超导研究领域长期没有取得重要的进展. 一直到 2004 年, Ashcroft<sup>[48]</sup> 再次提出了通过非氢元素对氢的化学预压作用来实现金属氢的学术思想, 并提出高压下第四主族富氢化合物 (如  $CH_4$ ,  $SiH_4$  等) 可能是高温超导体的候选体系. 领域才重新激发起了对富氢超导体的研究兴趣. 后续针对  $SiH_4$  的高压实验观测到了 17 K 的超导电性<sup>[49]</sup>, 但超导电性是否源于初始加载样品存在着争议. 人们普遍认为  $SiH_4$  样品发生了化学分解, 但具体实验产物尚未明确<sup>[50–52]</sup>.

目前, 高压下富氢高温超导体的研究对象主要集中在二元富氢化合物体系. 人们从理论上预言了大量含  $H_2$  分子或全氢原子的富氢化合物, 部分结果已经被后续高压实验证实<sup>[7,40,41,53]</sup>. 众所周知, 二元富氢化合物可以分成两大类: 由电负性高的非金属元素与氢形成的共价型氢化物 (如  $SiH_4$ <sup>[49,54]</sup>,  $GeH_4$ <sup>[55]</sup>,  $SnH_4$ <sup>[56]</sup>,  $SiH_4(H_2)_2$ <sup>[57]</sup>,  $PH_3$ <sup>[58]</sup> 和  $H_3S$ <sup>[17]</sup> 等), 和由电负性低的金属元素与氢形成的离子型氢化物 (如  $LiH_6$ <sup>[59]</sup>,  $NaH_7$ <sup>[60]</sup>,  $BaH_{12}$ <sup>[61]</sup> 和  $LaH_{10}$ <sup>[18,19]</sup> 等). 大多数二元富氢化合物富含  $H_2$  分子, 其中氢的电子占据着远离费米能级的低能级价键轨道, 导致氢对超导电性的贡献较小. 目前发现的全氢原子化的富氢化合物有两种:  $H_3S$ <sup>[17]</sup> 和以  $LaH_{10}$ <sup>[18,19]</sup> 为代表的氢笼合物结构<sup>[18–22]</sup>. 此时, 氢对费米面上的电子态密度有着巨大贡献, 可以与自身的高频原子振动模式强烈耦合, 引发高温超导电性<sup>[7,25,62]</sup>. 本文将从全氢原子化的富氢化合物入手, 针对共价型和离子型两个不同种类来介绍富氢高温超导体的重要研究进展.

**共价型  $H_3S$  高温超导体 ( $T_c = 200$  K).** 2014 年, 富氢超导研究领域取得了第一个标志性的进展. 吉林大学马琰铭研究组<sup>[23]</sup> 从理论上提出, 自然界中广泛存在的硫化氢 ( $H_2S$ ) 在高压条件下相对于单质氢和单质硫可以稳定存在, 并预言  $H_2S$  在 100 GPa 高压下转变为金属, 具有 80 K 的高温超导电性.

受该理论工作的启发, 德国马普所 Eremets 研究组开展了  $\text{H}_2\text{S}$  的高压实验研究工作<sup>[17]</sup>, 不仅验证了 80 K 转变温度的理论预言<sup>[23]</sup>, 而且偶然发现了另外一个全新的高温超导态 ( $T_c$  高达 200 K). 后续研究发现, 该 200 K 超导体不再是  $\text{H}_2\text{S}$ , 而是其分解产物  $\text{H}_3\text{S}$ <sup>[63–66]</sup>, 巧合印证了吉林大学崔田研究组<sup>[63]</sup>关于  $\text{H}_3\text{S}$  高温超导体的理论预言.  $\text{H}_3\text{S}$  的发现是高压下富氢高温超导体研究领域的一个重要进展, 其  $T_c$  超过了铜基超导体的最高超导温度 (164 K<sup>[4]</sup>), 创造了超导温度的新纪录.

实际上,  $\text{H}_3\text{S}$  是硫-氢体系中已知的化学计量比氢化物. 早在 2011 年, 美国 Strobel 研究组<sup>[67]</sup>就利用  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2$  的混合气体, 在 3.5 GPa 高压条件下制备出了一种新型分子晶体  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ , 即  $2(\text{H}_3\text{S})$ . 在此基础上, 崔田研究组<sup>[63]</sup>于 2014 年从理论上提出在更高压强条件下 ( $> 110$  GPa)  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$  中的  $\text{H}_2\text{S}$  分子和  $\text{H}_2$  分子之间发生成键聚合, 形成了全氢原子的三维硫-氢共价网络结构, 该晶体结构是  $\text{H}_3\text{S}$  高温超导的关键. 此外, Eremets 研究组<sup>[58]</sup>在共价型  $\text{PH}_3$  高压样品中也发现了 100 K 的高温超导电性, 但后续研究发现  $\text{PH}_3$  在高压下发生了分解<sup>[68–73]</sup>, 具体超导样品的化学组分和晶体结构尚未明确.

**离子型  $\text{LaH}_{10}$  高温超导体 ( $T_c = 260$  K).** 相比于共价型富氢化合物, 由金属元素和氢形成的离子型富氢化合物的种类和数量更多, 发现富氢高温超导体的几率更大, 但相关研究长期未能取得重要的进展. 2019 年, 高压下离子型富氢化合物高温超导体的研究迎来了一个标志性的突破. 实验上发现了以  $\text{LaH}_{10}$  为代表的一类全氢原子化的氢笼合物结构的富氢高温超导体<sup>[18–22]</sup>, 其中  $\text{LaH}_{10}$  创造了 260 K<sup>[19]</sup> 的超导温度新纪录. 该突破起源于吉林大学马琰铭研究组<sup>[62]</sup>于 2012 年发表的一项理论研究工作. 该工作首次在高压下提出了一个全氢原子化的氢笼合物结构的富氢化合物  $\text{CaH}_6$ , 并预言其超导温度高达 235 K<sup>[62]</sup>, 据此在学界建立了氢笼合物结构的富氢化合物是高温超导体的学术思想. 这类氢笼合物结构实际上是一种主客体结构: 氢原子间彼此共价键合构成笼状主体结构单元, 钙原子作为客体位于氢笼状主体结构单元的中心, 主客体间是离子型相互作用<sup>[62]</sup>. 此类氢笼合物结构的富氢化合物可以视为一种金属掺杂诱导形成的金属氢<sup>[62]</sup>.

2017 年, 马琰铭研究组<sup>[25]</sup>又将研究拓展到了

稀土金属富氢化合物的研究中, 除了发现与  $\text{CaH}_6$  晶体结构相同的一系列氢笼合物结构的稀土富氢化合物  $\text{REH}_6$  (RE 为稀土金属元素, 如 Sc, Y, La, Ce, Pr 等) 之外, 还提出了氢含量更高的一系列氢笼合物结构的稀土富氢化合物  $\text{REH}_9$  和  $\text{REH}_{10}$ , 并明确预言  $\text{LaH}_{10}$ ,  $\text{YH}_6$ ,  $\text{YH}_9$  和  $\text{YH}_{10}$  是四种  $T_c$  接近室温的高温超导体<sup>[25]</sup>. 与该工作同时, 美国 Hemley 等<sup>[24,74]</sup>也独立预言了  $\text{YH}_{10}$  和  $\text{LaH}_{10}$  的高温超导电性. 受这些理论工作的启发, 美、德等国家多个实验室合成了理论所预言的  $\text{LaH}_{10}$ <sup>[18,19]</sup>,  $\text{YH}_9$ <sup>[21]</sup> 和  $\text{YH}_6$ <sup>[20,21]</sup> 高温超导体, 并分别在 260, 243 和 224 K 观测到了高温超导电性, 其中  $\text{LaH}_{10}$  的 260 K<sup>[19]</sup> 超导温度创造了新纪录, 为在氢笼合物结构的富氢化合物中获得室温超导体点燃了新希望.

除上述发现的三种接近室温的稀土富氢超导体之外, 马琰铭研究组理论预言的其他氢笼合物结构的稀土富氢化合物 (如  $\text{CeH}_9$ ,  $\text{PrH}_9$ ,  $\text{NdH}_9$ ,  $\text{EuH}_6$ ,  $\text{EuH}_9$  等) 也相继被高压实验制备出来<sup>[18–22,75–79]</sup>, 目前尚未有高温超导温度数据的实验报道, 其中  $\text{EuH}_6$  和  $\text{EuH}_9$  具有明显的磁性.

## 4 结论和展望

综上, 人们已在高压下二元富氢高温超导体的研究中取得了多个突破性进展 (见图 1)<sup>[7,40,41]</sup>. 据粗略估计, 在高压下的二元氢化物中, 可能有至少约 300 个新型氢化物超导体, 而随着氢化物元素数目增加到三元或四元, 新型氢化物超导体可能分别增加至约 1700 或约 34000 个<sup>[41]</sup>. 因此, 未来针对三元、四元甚至五元富氢化合物高温超导体的研究更加令人期待, 有更大的搜索空间来发现新型高温超导体. 特别需要指出的是, 最近的高压实验在三元 C-S-H<sup>[80]</sup> 和四元 La-B-N-H<sup>[81]</sup> 体系中分别报道了高达 288 和 550 K 的高温超导电性. 尽管这些结果亟需第三方实验来进一步证实, 而且实验样品的化学组分和晶体结构还有待进一步确认, 但这些初步研究结果为人们在富氢多元体系中找到室温超导体带来了希望.

需要再次强调的是, 在富氢多元体系中发现室温超导体的关键是在富氢化合物中实现氢的全原子化, 只有这样才能真正发挥出氢对超导电性的作用. 在真实材料中, 两个氢原子容易配对成键形成能量更低的氢分子. 必须找到办法打破氢分子的内



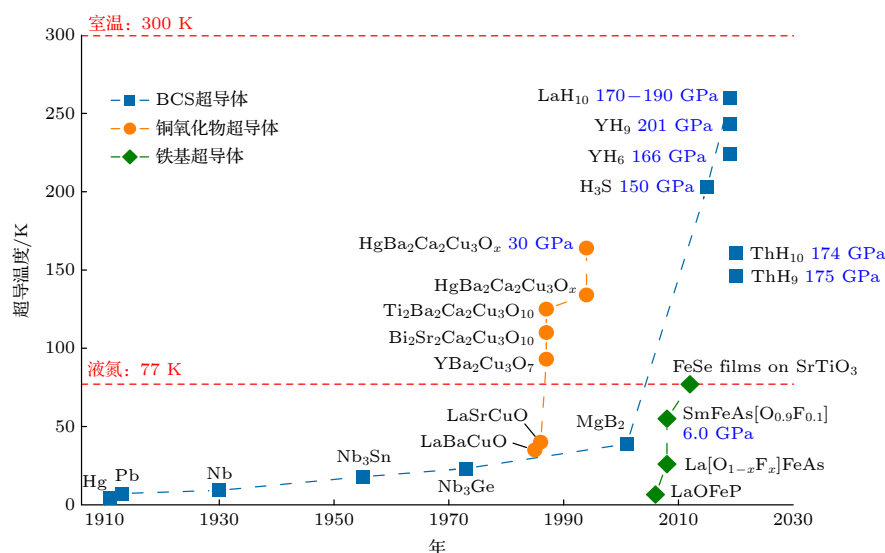


图 1 超导体年表. 方形、圆形和菱形色块分别表示 BCS 超导体、铜氧化物超导体和铁基超导体. 黑色和蓝色标签分别标注常压超导材料和高压超导材料及合成压强

Fig. 1. Timeline of superconductors. The square, circle, and rhombus color blocks respectively represent BCS superconductors, cuprate superconductors, and iron-based superconductors. Black and blue labels represent superconducting materials at atmospheric pressure and high pressure as well as the pressure value required to synthesize these superconductors.

部成键, 使其解离为氢原子, 从而产生全氢原子化的晶体结构. 一个有效的策略是引入额外电子填充氢分子的反键轨道, 迫使氢分子发生解离<sup>[7,25,62,82]</sup>, 最终形成全氢原子化的晶体结构.

基于上述学术思想, 马琰铭研究组<sup>[83]</sup>将金属 Li 原子 (即电子掺杂) 掺入到富含  $H_2$  分子的母体  $MgH_{16}$  中, 实现了氢分子的全原子化解离, 设计出了一种全氢原子化的氢笼合物结构的  $Li_2MgH_{16}$  高温超导体, 在 250 GPa 高压下其超导理论值高达 473 K (约 200 °C). 该理论研究表明: 应用此前提出的引入电子迫使氢分子解离的学术思想, 通过多种金属元素 (如碱金属和稀土元素) 的协同调控, 有望在高压下的多元富氢化合物中获得全氢原子化的富氢结构和室温超导电性.

## 参考文献

- [1] 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 Z 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘锦湘, 陈廉华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 科学通报 **32** 177]
- [2] 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 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 412 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈廉华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠 1987 科学通报 **32** 412]
- [3] Chu C W, Gao L, Chen F, Huang Z J, Meng R L, Xue Y Y 1993 *Nature* **365** 323
- [4] 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
- [5] Ren Z A, Che G C, Dong X L, Yang J, Lu W, Yi W, Shen X L, Li Z C, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Europhys. Lett.* **83** 17002
- [6] 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
- [7] Zhang L, Wang Y, Lv J, Ma Y M 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17005
- [8] Mao H K, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang L 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [9] Lv J, Sun Y, Liu H, Ma Y 2020 *Matter Radiat. Extrem.* **5** 068101
- [10] Hamlin J J 2015 *Physica C* **514** 59
- [11] Prakash O, Kumar A, Thamizhavel A, Ramakrishnan S 2017 *Science* **355** 52
- [12] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [13] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [14] Luo H Q 2018 *Physics* **47** 676 (in Chinese) [罗会仟 2018 物理 **47** 676]
- [15] Jin C Q 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 3947 (in Chinese) [靳常青 2017 科学通报 **62** 3947]
- [16] Sun J P, Shahi P, Zhou H X, Ni S L, Wang S H, Lei H C, Wang B S, Dong X L, Zhao Z X, Cheng J G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207404 (in Chinese) [孙建平, Shahi P, 周花雪, 倪顺利, 王少华, 雷和畅, 王铂森, 董晓莉, 赵忠贤, 程金光 2018 物理学报 **67** 207404]
- [17] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [18] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Erements M I 2019 *Nature* **569** 528
- [19] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001

- [20] Troyan I A, Semenok D V, Kvashnin A G, Ivanova A G, Prakapenka V B, Greenberg E, Gavriluk A G, Lyubutin I S, Struzhkin V V, Oganov A R 2019 arXiv: 1908.01534
- [21] Kong P P, Minkov V S, Kuzovnikov M A, Besedin S P, Drozdov A P, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Eremets M I 2019 arXiv: 1909.10482
- [22] Semenok D V, Kvashnin A G, Ivanova A G, Svitlyk V, Fominski V Y, Sadakov A V, Sobolevskiy O A, Pudalov V M, Troyan I A, Oganov A R 2020 *Mater. Today* **33** 36
- [23] Li Y, Hao J, Liu H, Li Y, Ma Y M 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 174712
- [24] Liu H, Naumov, I I, Hoffmann R, Ashcroft N W, Hemley R J 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 6990
- [25] Peng F, Sun Y, Pickard C J, Needs R J, Wu Q, Ma Y M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 107001
- [26] Wigner E, Huntington H B 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 764
- [27] Ashcroft N W 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748
- [28] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- [29] Pickard C J, Needs R J 2007 *Nat. Phys.* **3** 473
- [30] Zhang L J, Niu Y L, Li Q, Cui T, Wang Y, Ma Y M, He Z, Zou G T 2007 *Solid State Commun.* **141** 610
- [31] Cudazzo P, Profeta G, Sanna A, Floris A, Continenza A, Massidda S, Gross E K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257001
- [32] Liu H, Zhu L, Cui W, Ma Y M 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 074501
- [33] Liu H Y, Wang H, Ma Y M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 9221
- [34] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144515
- [35] Dias R P, Silvera I F 2017 *Science* **355** 715
- [36] Eremets M I, Drozdov A P, Kong P P, Wang H 2019 *Nat. Phys.* **15** 1246
- [37] Loubeyre P, Occelli F, Dumas P 2020 *Nature* **577** 631
- [38] Monacelli L, Errea I, Calandra M, Mauri F 2020 *Nat. Phys.*
- [39] Ginzburg V L 1999 *Physics Uspekhi* **42** 353
- [40] Wang H, Li X, Gao G Y, Li Y W, Ma Y M 2018 *Wires. Comput. Mol. Sci.* **8** e1330
- [41] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A, Profeta G, Arita R, Eremets M 2020 *Phys. Rep.* **856** 1
- [42] Gilman J J 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 546
- [43] Satterthwaite C B, Toepke I L 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 741
- [44] Skoskiewicz T 1972 *Phys. Status Solidi A* **11** K123
- [45] Stritzker B, Buckel W 1972 *Z. Phys.* **257** 8
- [46] Stritzker B 1974 *Z. Phys.* **268** 261
- [47] Welter J M, Johnen F J 1977 *Z. Phys. B* **27** 227
- [48] Ashcroft N W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002
- [49] Eremets M I, Trojan I A, Medvedev S A, Tse J S, Yao Y 2008 *Science* **319** 1506
- [50] Kim D Y, Scheicher R H, Lebegue S, Prasongkit J, Arnaud B, Alouani M, Ahuja R 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 16454
- [51] Martinez-Canales M, Oganov A R, Ma Y, Yan Y, Lyakhov A O, Bergara A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 087005
- [52] Degtyareva O, Proctor J E, Guillaume C L, Gregoryanz E, Hanfland M 2009 *Solid State Commun.* **149** 1583
- [53] Bi T, Zarifi N, Terpstra T, Zurek E 2019 *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Amsterdam: Elsevier)
- [54] Chen X J, Struzhkin V V, Song Y, Goncharov A F, Ahart M, Liu Z, Mao H K, Hemley R J 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 20
- [55] Gao G, Oganov A R, Bergara A, Martinez-Canales M, Cui T, Itaka T, Ma Y, Zou G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107002
- [56] Tse J S, Yao Y, Tanaka K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 117004
- [57] Li Y, Gao G, Xie Y, Ma Y, Cui T, Zou G 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107** 15708
- [58] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A 2015 arXiv: 1812.01561
- [59] Pepin C, Loubeyre P, Occelli F, Dumas P 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** 7673
- [60] Struzhkin V V, Kim D Y, Stavrou E, Muramatsu T, Mao H K, Pickard C J, Needs R J, Prakapenka V B, Goncharov A F 2016 *Nat. Commun.* **7** 12267
- [61] Chen W, Semenok D V, Kvashnin A G, Kruglov I A, Galasso M, Song H, Huang X, Duan D, Goncharov A F, Prakapenka V B 2020 arXiv: 2004.12294
- [62] Wang H, Tse J S, Tanaka K, Itaka T, Ma Y 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** 6463
- [63] 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
- [64] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, Shimizu K, Eremets M I, Drozdov A P, Troyan I A, Hirao N, Ohishi Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 835
- [65] Li Y W, Wang L, Liu H Y, Zhang Y W, Hao J, Pickard C J, Nelson J R, Needs R J, Li W T, Huang Y W, Errea I, Calandra M, Mauri F, Ma Y M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 020103(R)
- [66] Bernstein N, Hellberg C S, Johannes M D, Mazin I I, Mehl M J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 060511(R)
- [67] Strobel T A, Ganesh P, Somayazulu M, Kent P R, Hemley R J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 255503
- [68] Yuan Y, Li Y, Fang G, Liu G, Pei C, Li X, Zheng H, Yang K, Wang L 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 524
- [69] Degtyarenko N N, Mazur E A 2016 *J. Exp. Theor. Phys.* **123** 277
- [70] Flores-Livas J A, Amsler M, Heil C, Sanna A, Boeri L, Profeta G, Wolverton C, Goedecker S, Gross E K U 2016 *Phys. Rev. B* **93** 020508
- [71] Fu Y H, Du X P, Zhang L J, Peng F, Zhang M, Pickard C J, Needs R J, Singh D J, Zheng W T, Ma Y M 2016 *Chem. Mater.* **28** 1746
- [72] Liu H Y, Li Y W, Gao G Y, Tse J S, Naumov I I 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 3458
- [73] Shamp A, Terpstra T, Bi T, Falls Z, Avery P, Zurek E 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1884
- [74] Liu H Y, Naumov I I, Geballe Z M, Somayazulu M, Tse J S, Hemley R J 2018 *Phys. Rev. B* **98** 100102
- [75] Li X, Huang X L, Duan D F, Pickard C J, Zhou D, Xie H, Zhuang Q, Huang Y P, Zhou Q, Liu B B, Cui T 2019 *Nat. Commun.* **10** 3461 7
- [76] Salke N P, Esfahani M M D, Zhang Y, Kruglov I A, Zhou J, Wang Y, Greenberg E, Prakapenka V B, Liu J, Oganov A R, Lin J F 2019 *Nat. Commun.* **10** 4453
- [77] Zhou D, Semenok D V, Duan D, Xie H, Chen W, Huang X, Li X, Liu B, Oganov A R, Cui T 2020 *Sci. Adv.* **6** eaax6849
- [78] Zhou D, Semenok D V, Xie H, Huang X, Duan D, Aperis A, Oppeneer P M, Galasso M, Kartsev A I, Kvashnin A G, Oganov A R, Cui T 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2803
- [79] Ma L, Liu G, Wang Y, Zhou M, Liu H, Peng F, Wang H, Ma Y 2020 arXiv: 2002.09900
- [80] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, Debessai M, Vindana H, Vencatasamy K, Lawler K V, Salamat A, Dias R P 2020 *Nature* **586** 373
- [81] Grockowiak A, Ahart M, Helm T, Coniglio W, Kumar R, Somayazulu M, Meng Y, Oliff M, Williams V, Ashcroft N 2020 arXiv: 2006.03004
- [82] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft N W, Oganov A R, Lyakhov A O 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 17640
- [83] Sun Y, Lv J, Xie Y, Liu H, Ma Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 097001

## SPECIAL TOPIC—Superconductivity and its applications

# Progress on hydrogen-rich superconductors under high pressure<sup>\*</sup>

Sun Ying<sup>1)2)</sup>   Liu Han-Yu<sup>1)2)3)†</sup>   Ma Yan-Ming<sup>1)2)3)‡</sup>

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

2) (International Center for Computational Method and Software, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

3) (International Center of Future Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

( Received 22 December 2020; revised manuscript received 30 December 2020 )

## Abstract

In recent years, hydrogen-rich compounds under extremely high pressure have become the hot target materials for high-temperature superconductors. At present, two landmark progresses have been made in this field. Covalent H<sub>3</sub>S hydrogen-rich superconductors ( $T_c = 200$  K) and ionic hydrogen-rich superconductors with hydrogen-cage structure, such as LaH<sub>10</sub> ( $T_c = 260$  K,  $-13$  °C), YH<sub>6</sub> and YH<sub>9</sub>, have been successively synthesized, setting a new record of superconducting temperature. These studies have given rise to the hope of discovering room-temperature superconductors in hydrogen-rich compounds under high pressure. This paper focuses on the progress of hydrogen-rich superconductors with high critical temperature under high pressure, discusses the physical mechanism of high-temperature superconductivity in hydrogen-rich compounds, provide an outlook on the possibility of discovering room-temperature superconductors in hydrogen-rich compounds in the future, and offer the candidate system for high superconductivity in multiple hydrogen-rich compounds.

**Keywords:** hydrogen-rich superconductor, high pressure, structure prediction**PACS:** 74.62.Bf, 74.62.Fj, 74.10.+v**DOI:** 10.7498/aps.70.20202189

<sup>\*</sup> Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52090024), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33000000), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074138), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M681032).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lhy@calypso.cn](mailto:lhy@calypso.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [mym@jlu.edu.cn](mailto:mym@jlu.edu.cn)