

# 氧族氢化物的压致金属化与奇异超导电性\*

孙莹<sup>1</sup>, 钟鑫<sup>1,2</sup>, 吕健<sup>1</sup>, 马琰铭<sup>1</sup>

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;  
2. 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000)

**摘要:** 富氢化合物在目前实验所能达到的压力范围内有望实现金属化, 是潜在的具有高超导临界温度的材料。实验和理论研究均发现高压下 S-H 化合物的超导临界温度高达 203 K, 创造了高温超导的新纪录, 掀起了新一轮富氢化合物超导电性研究的热潮。本文主要介绍近年来关于氧族氢化物的压致金属化和奇异超导电性研究, 对比分析氧族富氢化合物高压行为的异同。氧族元素的最外层电子排布相同, 但原子质量和电负性的差异巨大, 导致形成的富氢化合物在化学配比、结构、化学成键以及超导电性来源上存在较大差别。S-H 和 Se-H 化合物的超导电性主要源自与氢原子拉伸振动模式相关的强电子-声子耦合, 而 Te-H 和 Po-H 化合物中对超导电性贡献最大的是氢原子的切向振动模式。

**关键词:** 高压; 氧族氢化物; 晶体结构; 超导电性

**中图分类号:** O521.2

**文献标识码:** A

自 1911 年荷兰科学家 Onnes<sup>[1]</sup> 发现汞的超导现象, 百余年来科学家们对超导体的研究日益深入, 寻找室温超导体一直是物理和材料领域的研究热点。图 1 简要总结了百年来超导材料的发展历程。可见, 20 世纪末相继发现的铜基超导体和铁基超导体发展迅猛; 然而它们的超导机制仍然未知, 超导临界温度( $T_c$ )较低, 且难以大规模广泛应用, 距离可实际应用的室温超导体还有很长一段距离。因此, 有必要在超导机制较清晰的传统超导体中继续寻找具有较高  $T_c$  的超导体。

根据 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论<sup>[2]</sup>, 物质的  $T_c$  正比于德拜温度, 而德拜温度与原子质量成反比, 因此理论上原子质量最小的氢可能具有很高的  $T_c$ 。然而, 常压下固态氢为分子晶体, 且为绝缘体, 不可能是超导材料。压力可以从根本上改变材料的物理和化学性质。早在 1935 年, Wigner 等<sup>[3]</sup> 就提出氢分子晶体在高压下可以转变为原子晶体, 呈现金属状态, 即金属氢; 1968 年, Ashcroft<sup>[4]</sup> 提出金属氢很可能是室温超导体; 2007 年, Zhang 等<sup>[5]</sup> 通过理论计算预言, 450 GPa 压力下金属氢的  $T_c$  为 242 K; 目前, 氢的高压实验实现的最高压力约 388 GPa<sup>[6]</sup>, 仍然没有得到氢金属化的直接证据。

2004 年, Ashcroft<sup>[7]</sup> 提出富氢化合物是潜在的高温超导体, 其金属化压力将远低于单质氢的金属化压力。以第四主族氢化物为例,  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{GeH}_4$  和  $\text{SnH}_4$  中的 H 原子因受第四主族元素的“化学预压缩”, 在较小的压力下即可实现金属化。同时, 富氢化合物中 H 的含量较高, 一旦实现金属化, 有望像金属氢一样具有较高的  $T_c$ 。然而, 富氢化合物的种类繁多, 高压行为非常复杂, 选择何种富氢化合物开展高压实验研究是该领域的难点。2014 年, Li 等<sup>[8]</sup> 在 BCS 理论框架下通过理论计算预言高压金属相  $\text{H}_2\text{S}$  是潜在的高温超导体, 在 160 GPa 压力下其  $T_c$  可达 80 K。受此结果启发, 2015 年德国马普所的 Drozdov

\* 收稿日期: 2017-08-11; 修回日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(11534003, 11604117); 科学挑战专题(TZ2016001)

作者简介: 孙莹(1994—), 女, 硕士, 主要从事高压下新型高温超导材料设计与超导电性研究。

E-mail: sy@calypso.cn

通信作者: 吕健(1984—), 男, 博士, 讲师, 主要从事凝聚态物质结构预测方法发展与物性研究。

E-mail: lvjian@calypso.cn

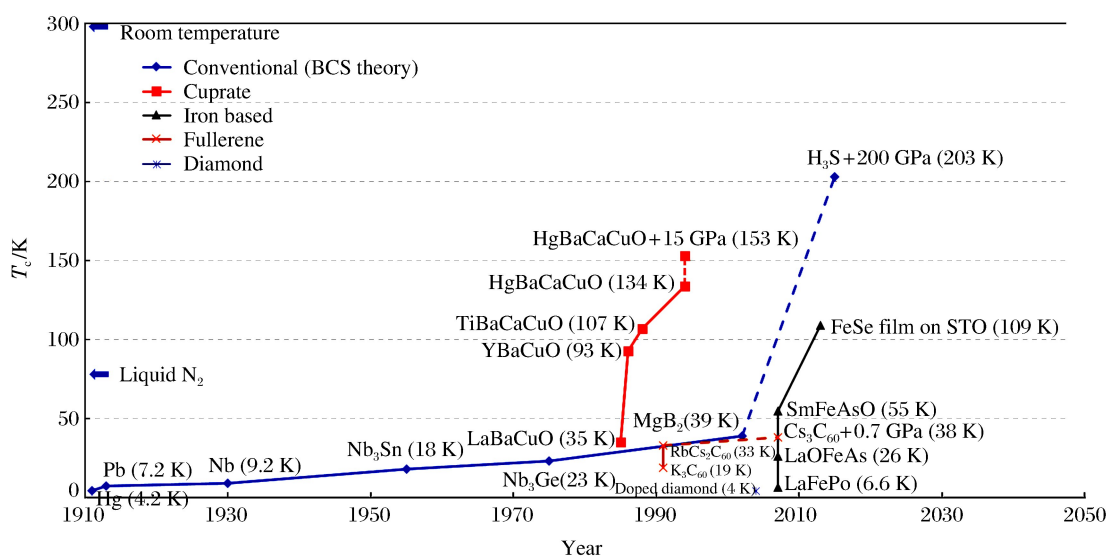


图1 超导材料发展时间线(1911—2017年)

Fig. 1 Timeline of superconducting materials (From 1911 to 2017)

等<sup>[9]</sup>开展了S-H体系的高压超导实验,证实了Li等的理论预言,并创造了203 K的 $T_c$ 新纪录。随后科研工作者们围绕高压S-H化合物的合成路径和超导机制进行了大量研究<sup>[10-17]</sup>,在相关氢化物中寻找新的高温超导体再次引起了人们的广泛关注<sup>[18-47]</sup>。

化学元素氧(O)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)与硫(S)同属周期表第Ⅵ主族,有相同的价电子数。理论研究表明,只有当环境压力高于6 TPa时, $H_2O$ 才能实现金属化,因此兆帕压力下 $H_2O$ 没有热力学稳定的低温金属相<sup>[48]</sup>;但是,兆帕压力下O之外的氧族氢化物均发生了金属化<sup>[17,19,26-27]</sup>,其中 $H_3Se$ <sup>[19,49]</sup>和 $H_4Te$ <sup>[26]</sup>的理论 $T_c$ 在100 K左右。与S和Se相比,Te和Po的原子核较大,电负性较弱,意味着同一主族的不同元素会表现出不同的化学性质。例如: $H_2S$ <sup>[50]</sup>和 $H_2Se$ <sup>[51]</sup>在常压下可以以气态或固态形式稳定存在;而 $H_2Te$ 则不然,气态的 $H_2Te$ 分子非常不稳定,当温度高于 $-2^\circ C$ 时很快分解为单质<sup>[52]</sup>。由此可见,不同氧族元素对应的氢化物在高压下的晶体结构、稳定性、原子间的相互作用、金属化及超导电性不尽相同。

本文介绍近年来取得的氧族氢化物压致金属化和奇异超导电性研究进展,对比分析氧族氢化物在化学配比、结构、化学成键、超导电性上的异同,总结规律,明确氧族元素的固有属性(如原子半径、原子质量、电负性等)对相应氢化物高压超导行为的影响,为设计高压下新型高温超导材料提供参考。

## 1 高压下氧族氢化物的结构和超导电性

### 1.1 S-H体系

常压下 $H_2S$ 是典型的分子晶体<sup>[50,53]</sup>。随着环境压力的升高, $H_2S$ 经历高压相变<sup>[54-57]</sup>,高压相的晶体结构是 $H_2S$ 相关研究的重点<sup>[58-63]</sup>。早期理论研究<sup>[60]</sup>认为,高压下 $H_2S$ 在金属化之前分解为单质硫和固态氢, $H_2S$ 不具有超导电性。2014年,Li等<sup>[8]</sup>利用自主研发的结构预测软件CALYPSO(Crystal Structure Analysis by Particle Swarm Optimization)<sup>[64-65]</sup>对 $H_2S$ 在10~200 GPa压力区间的结构进行预测,提出了两个能量稳定且具有金属性的新高压相 $P-1$ 和 $Cmca$ ,并首次预言高压下 $H_2S$ 的高温超导电性,此外基于BCS理论的第一性原理,计算得到158 GPa下 $P-1$ 结构的 $T_c$ 为60 K,160 GPa下 $Cmca$ 结构的 $T_c$ 为82 K。在这一预测工作的启发下,Drozdov等<sup>[9]</sup>开展了S-H体系的高压超导实验研究,发现S-H体系在高压下呈现两个超导态,其中低温高压下测得的 $T_c$ 与Li等<sup>[8]</sup>的计算数据基本吻合,而室温退火后测得的 $T_c$ 达到惊人的203 K。

2011 年, Strobel 等<sup>[66]</sup> 在高压下合成了  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ 。随后, Duan 等<sup>[10]</sup> 研究了  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$  的压致金属相和超导电性, 理论预言了  $\text{H}_3\text{S}$  的两个高压相结构  $R3m$  和  $Im-3m$  (在  $Im-3m$  结构中, S 原子和 H 原子的 Wyckoff 位置分别为  $2a$  (0.5, 0.5, 0.5) 和  $6b$  (0, 0.5, 0.5)), 每个 S 原子周围有 6 个 H 原子, 如图 2(a) 所示, 图 2(b) 中  $x_{\text{H}_2}$  表示  $\text{H}_2$  在分解产物  $\text{H}_2 + \text{S}$  中的摩尔分数, 得到  $R3m$  和  $Im-3m$  相在 130 和 200 GPa 下的  $T_c$  分别为 160 和 200 K。对压致  $\text{H}_2\text{S}$  203 K 高温超导电性的一种解释是: 高压下  $\text{H}_2\text{S}$  分解为单质 S 和  $\text{H}_3\text{S}$ <sup>[17]</sup>, 超导电性源自  $\text{H}_3\text{S}$ 。随后理论研究人员系统分析了 S-H 化合物的更多化学计量比<sup>[11-13, 17]</sup>, 结合 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 数据<sup>[67]</sup>, 证实了压致  $\text{H}_2\text{S}$  中存在  $Im-3m$  相的  $\text{H}_3\text{S}$ 。除了对压致  $\text{H}_2\text{S}$  的电学性质进行测量, 最近人们还成功观测到另一项关键性质——迈斯纳效应, 进一步证实了高压下硫化氢的高温超导电性<sup>[68]</sup>。目前, S-H 化合物的结构和超导电性仍然是高温超导研究领域的热点。理论预言, 在 250 GPa 压力下用其他元素替换  $Im-3m$  结构  $\text{H}_3\text{S}$  中的 S 原子, 可以将  $T_c$  提高至 280 K<sup>[69]</sup>。在其他氧族氢化物的理论研究中, 同样发现了高温超导电性, 其中  $\text{H}_3\text{Se}$ <sup>[19]</sup> 和  $\text{H}_4\text{Te}$ <sup>[26]</sup> 的  $T_c$  高达 100 K 左右。

## 1.2 Se-H 体系

2016 年 Zhang 等<sup>[19]</sup> 对 0~300 GPa 压力范围内  $\text{H}_x\text{Se}$  ( $x=1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5$ ) 体系进行了系统的理论结构预测, 探索了其高压相结构的电子性质。研究表明: 当压力高于 120 GPa 时,  $\text{HSe}_2$  和  $\text{H}_3\text{Se}$  可以稳定存在; 当压力高于 249 GPa 时, 除了  $\text{HSe}_2$  和  $\text{H}_3\text{Se}$  外,  $\text{HSe}$  也可以稳定存在, 且最稳定的化学计量比由  $\text{HSe}_2$  变为  $\text{HSe}$ 。最富氢的  $\text{H}_3\text{Se}$  和  $\text{H}_3\text{S}$  具有相同的晶体结构, 它们在 166 GPa 时开始稳定。电子性质计算表明:  $\text{H}_3\text{Se}$ 、 $\text{HSe}$  和  $\text{HSe}_2$  均出现了超导电性, 当赝势参数  $\mu^* = 0.10$  时,  $\text{H}_3\text{Se}$  (250 GPa,  $Im-3m$ )、 $\text{HSe}$  (250 GPa,  $P4/nmm$ ) 和  $\text{HSe}_2$  (300 GPa,  $C2/m$ ) 的  $T_c$  分别为 110、40 和 5 K。Flores-livas 等<sup>[70]</sup> 也对 Se-H 体系进行了理论研究, 同样报道了  $\text{H}_3\text{Se}$  的高温超导电性。

## 1.3 Te-H 体系

2016 年 Zhong 等<sup>[26]</sup> 在 0~300 GPa 压力范围内对  $\text{H}_x\text{Te}_y$  ( $x=1, 2, \dots, 8; y=1, 2, 3$ ) 体系的结构和性质进行了系统研究, 发现除了最稳定的  $\text{HTe}$  配

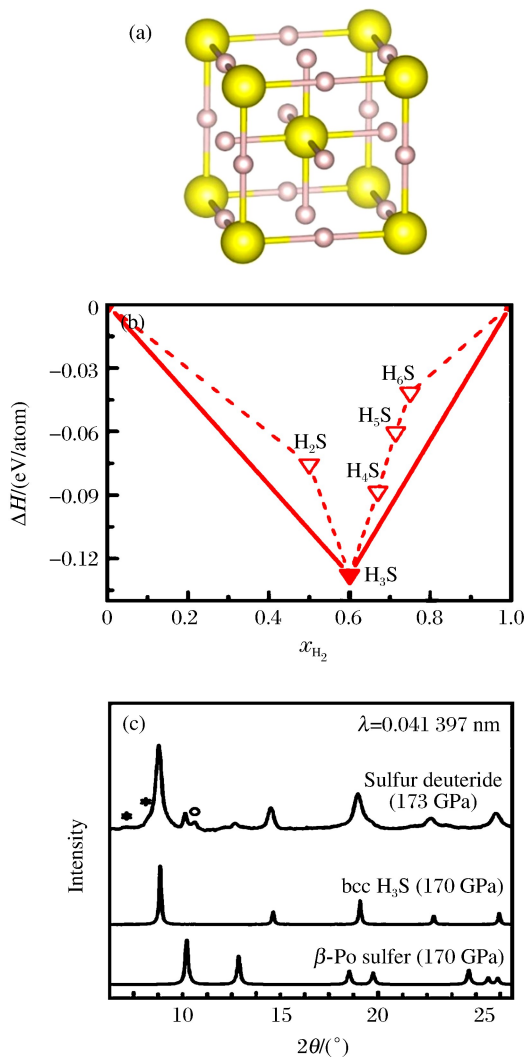


图 2 (a)  $Im-3m$  相  $\text{H}_3\text{S}$  的晶体结构, 小球表示 H 原子; (b) 150 GPa 压力下  $\text{H}_x\text{S}$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) 化合物相对于单质  $\text{H}_2$  和单质 S 分解的形成焓凸包图<sup>[17]</sup>; (c) 不包含靶材特征峰的压致  $\text{H}_2\text{S}$  的 XRD 谱<sup>[67]</sup> (图中显示了  $\text{H}_3\text{S}$  的  $Im-3m$  相和单质 S 的  $\beta\text{-Po}$  结构在 170 GPa 压力下的 XRD 谱, 星号表示不属于样品的峰, 空心圆标识的峰位对应高压下单质硫的第 IV 相)

Fig. 2 (a) Crystal structure of  $\text{H}_3\text{S}$  with  $Im-3m$  symmetry. The small ball indicates hydrogen. (b) Predicted formation enthalpies of  $\text{H}_x\text{S}$  ( $x=2, 3, 4, 5, 6$ ) with respect to decomposition into S and  $\text{H}_2$  under 150 GPa<sup>[17]</sup>. (c) Integrated XRD patterns obtained with subtraction of the background for  $\text{H}_2\text{S}$ . The patterns of  $Im-3m$   $\text{H}_3\text{S}$  and  $\beta\text{-Po}$  elemental sulfur at 170 GPa are shown in the experimentally obtained patterns. The asterisks indicate the peaks that do not belong to the sample and the open circles indicate a reflection from the high-pressure phase IV of the elemental sulfur<sup>[67]</sup>.

此外,还存在两个在 S-H 和 Se-H 化合物中无法稳定存在的富氢化学计量比,即  $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_5\text{Te}_2$ ,二者都是金属相。 $\text{H}_4\text{Te}$  的  $P6/mmm$  结构在 162 GPa 时开始稳定存在,234 GPa 时相变为  $R-3m$  结构;当压力高于 165 GPa 时, $\text{H}_5\text{Te}_2$  具有  $C2/m$  结构。 $\text{HTe}$ 、 $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_5\text{Te}_2$  中主要为离子键,H 的子体系分别由纯  $\text{H}_2$  单元、 $\text{H}^-$  与  $\text{H}_2$  单元的混合相,以及  $\text{H}^-$  与  $\text{H}_3$  单元的混合相组成, $T_c$  分别为 95 K(电声耦合常数  $\lambda=1.461$ ,170 GPa)、63 K( $\lambda=0.923$ ,270 GPa)和 58 K( $\lambda=1.135$ ,200 GPa)。电声耦合常数  $\lambda$  主要来源于中频区 H 原子切向振动模式的贡献,本质上不同于 S-H 和 Se-H 化合物,后两者的  $\lambda$  主要来源于高频区 H 原子拉伸振动模式的贡献。

#### 1.4 Po-H 体系

2015 年 Liu 等<sup>[27]</sup>在 0~300 GPa 压力范围内对  $\text{H}_x\text{Po}$  ( $x=1,2,\dots,6$ ) 体系的高压行为进行了系统研究,发现  $\text{HPo}$  和  $\text{H}_2\text{Po}$  分别在不同的压力范围内稳定存在。当压力高于 137 GPa 时,可以得到富氢稳定化学计量比  $\text{H}_4\text{Po}$ ,空间群为  $C2/c$ ;该结构中 H 的子体系由纯  $\text{H}_2$  单元组成,200 GPa 时  $T_c$  为 41~47 K( $\lambda=1.08$ )。当压力高于 196 GPa 时,可以得到更富氢的稳定化学计量比  $\text{H}_6\text{Po}$ ,空间群为  $C2/m$ ;该结构中 H 的子体系同样由纯  $\text{H}_2$  单元组成,然而 200 GPa 时其  $T_c$  仅为 2~5 K( $\lambda=0.43$ ),分析认为可能与费米面处较低电子占据有关。

## 2 氧族氢化物高压超导行为的异同

虽然同主族元素的价电子层排布相同,但是原子质量和电负性的差异导致其化合物在化学配比、结构和化学成键上有本质的区别。为了较直观地探讨氧族氢化物在化学配比上的异同,下面对现有的关于高压氧族氢化物的理论研究<sup>[17,19,26-27]</sup>进行总结,对比分析氧族氢化物高压行为的异同。

图 3(a)为氧族氢化物  $\text{H}_x\text{M}_y$  ( $x=1,2,\dots,8$ ;  $y=1,2,3$ ;  $\text{M}=\text{S}^{[17]}, \text{Se}^{[19]}, \text{Te}^{[26]}, \text{Po}^{[27]}$ ) 相对于固态氢 ( $\text{H}_2$ ) 和单质 M 的形成焓 ( $\Delta H$ ) 凸包图,其中零刻度以下的点代表该化学配比相对于图中已知的任何分解路径稳定存在。对比发现,受非氢元素的原子半径、原子质量及电负性等固有属性的影响,高压氧族氢化物的稳定化学计量比全然不同。对于 Se-H、Te-H 和 Po-H 化合物,300 GPa 压力下相同的稳定化学计量比只有  $\text{HM}$ ;对于 S-H 和 Se-H 化合物,相同的富氢化学计量比为  $\text{H}_3\text{M}$ ,它们在 200 GPa 压力下的构型相同,如图 3(b)所示;对于 Te-H 和 Po-H 化合物,相同的富氢化学计量比为  $\text{H}_4\text{M}$ 。这些高压相的  $T_c$  随压力变化的趋势也不尽相同。对于具有较高  $T_c$  的结构—— $\text{H}_3\text{S}$  的  $Im-3m$  相、 $\text{H}_3\text{Se}$  的  $Im-3m$  相、 $\text{H}_4\text{Te}$  的  $P6/mmm$  相和  $\text{H}_4\text{Po}$  的  $C2/c$  相,其稳定压力区间如图 3(b)所示,接下来的讨论将围绕它们展开。

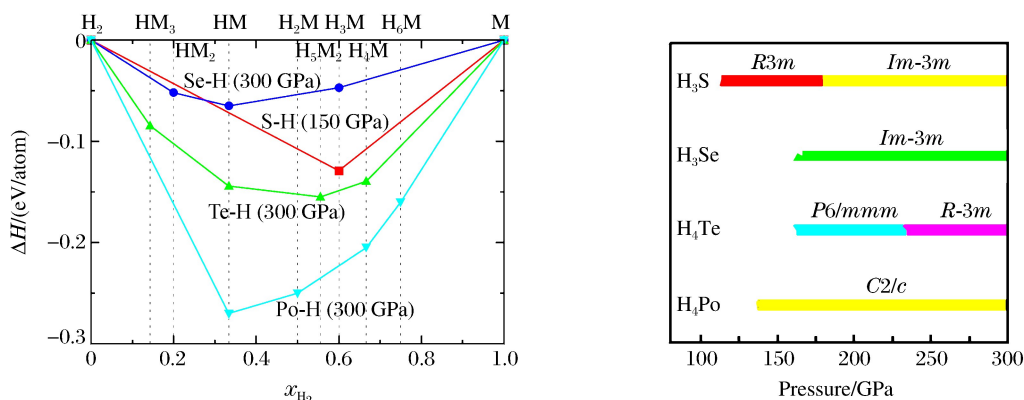


图 3 (a) 氧族氢化物 S-H<sup>[17]</sup>、Se-H<sup>[19]</sup>、Te-H<sup>[26]</sup>、Po-H<sup>[27]</sup> 的形成焓凸包图;

(b) 氧族氢化物中富含氢且具有较高  $T_c$  的化学计量比的稳定压力区间

Fig. 3 (a) Formation enthalpies of various chalcogen hydrides (S-H<sup>[17]</sup>, Se-H<sup>[19]</sup>, Te-H<sup>[26]</sup>, Po-H<sup>[27]</sup>) with respect to decomposition into constituent elemental solids under pressure; (b) Pressure ranges in which the corresponding structures of different hydrogen-rich stoichiometries with high  $T_c$  are stabilized



图 4 给出了 200 GPa 压力下氧族富氢化合物  $\text{H}_3\text{S}$ 、 $\text{H}_3\text{Se}$ 、 $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_4\text{Po}$  的晶体结构。 $\text{H}_3\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{Se}$  的构型相同,其中 H 原子与 S 原子及 Se 原子形成强共价键。受非氢元素原子半径的影响,S—H 和 Se—H 共价键键长分别为 0.149 2 和 0.157 4 nm。而在  $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_4\text{Po}$  中,H 原子以准分子氢的形式存在,Te/Po 与 H 之间主要形成离子键。Po 原子对 H 的子体系的预压作用强于 Te 原子,导致  $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_4\text{Po}$  的  $\text{H}_2$  单元中 H 原子间距分别为 0.085 4 和 0.081 8 nm,比常温常压下  $\text{H}_2$  分子的键长 (0.074 nm) 长,其原因在于每个  $\text{H}_2$  单元都从非氢原子 (Te、Po) 获得电子,这些额外电子占据  $\text{H}_2$  分子的反键轨道  $\sigma^*$ ,导致分子内部的键长变长。高压氢化物中,这种电荷转移并不罕见,是形成准  $\text{H}_2$  分子单元的先决条件,例如  $\text{LiH}_n$  ( $n=2,6,8$ )<sup>[71]</sup>、 $\text{CaH}_6$ <sup>[72]</sup>、 $\text{GeH}_4$ <sup>[73]</sup> 和  $\text{SnH}_4$ <sup>[74-75]</sup> 中均出现此现象。

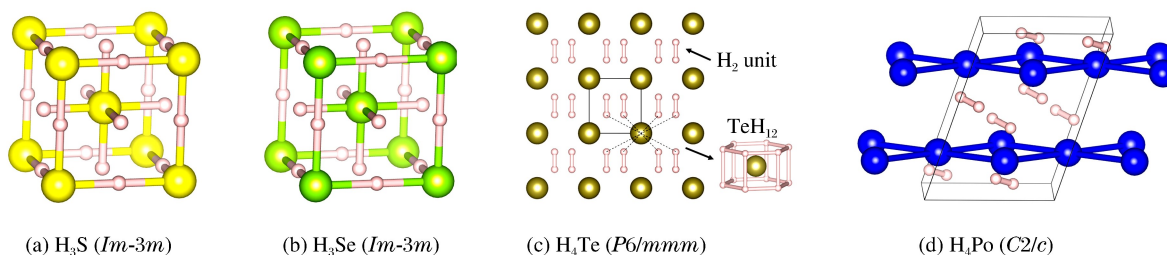


图 4 200 GPa 压力下氧族富氢化合物的稳定结构 (小球和大球分别代表氢原子和氧族原子)

Fig. 4 Structures of hydrogen-rich chalcogen hydrides under 200 GPa

(Small and large spheres represent H and chalcogen atoms.)

随着氧族元素原子质量的增大,高压下稳定富氢化合物的化学成键明显分为两类:(1) 以氧族原子与 H 原子之间的强共价键为主,如  $\text{H}_3\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{Se}$ ; (2) 以氧族原子与准  $\text{H}_2$  分子单元之间的离子键为主,如  $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_4\text{Po}$ 。这种分类在氧族富氢化合物的超导机制上亦有所体现。

通过计算声子和电声耦合 (Electron-Phonon Coupling, EPC) 作用,可以研究相应材料的动力学稳定性和超导电性。 $\text{H}_3\text{S}$ 、 $\text{H}_3\text{Se}$ 、 $\text{H}_4\text{Te}$  和  $\text{H}_4\text{Po}$  的声子谱都没有虚频,说明它们是动力学稳定的。图 5 汇总了 200 GPa 下  $\text{H}_3\text{S}$ <sup>[10]</sup>、250 GPa 下  $\text{H}_3\text{Se}$ <sup>[19]</sup>、170 GPa 下  $\text{H}_4\text{Te}$ <sup>[26]</sup> 和 200 GPa 下  $\text{H}_4\text{Po}$ <sup>[27]</sup> 的电声耦合谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  和积分后的  $\lambda(\omega)$ ,当  $\mu^*=0.10$  时,相应的  $T_c$  依次为 204、110、95 和 47 K,电声耦合常数分别为 2.19、1.10、1.46 和 1.08。四者的电声耦合常数和  $T_c$  并非严格的线性关系。

$\text{H}_3\text{S}$  与  $\text{H}_3\text{Se}$  的结构相同 (见图 4(a) 和图 4(b)),但是二者的电声耦合谱函数有较大差别 (见图 5),后者的电声耦合常数和  $T_c$  低于前者。 $\text{H}_3\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{Se}$  的电声耦合常数主要来自于高频区 (30~50 THz) H 原子拉伸振动模式的贡献。Se 的原子质量比 S 大,使得 Se 原子的声子振动频率低于 S 原子;Se 的原子半径也比 S 大,相较于 S—H 共价键,Se—H 共价键的强度相对较弱,Se 原子和 H 原子的振动频率倾向于分布在不同的频段,高频区振动模式减少,导致  $\text{H}_3\text{Se}$  的电声耦合谱函数整体低于  $\text{H}_3\text{S}$ ;此外,原子半径较大的 Se 原子对 H 的子体系有更强的预压作用,导致 H 原子拉伸振动模式的频率增强,向更高频区 (55~75 THz) 移动,而  $\text{H}_3\text{Se}$  中更高频区 H 原子的拉伸振动模式对电声耦合常数的贡献很小,仅占总电声耦合常数的 9%。综上所述,相比于  $\text{H}_3\text{S}$ , $\text{H}_3\text{Se}$  中高频区 H 原子的拉伸振动模式减少并蓝移,电声耦合谱函数整体低于  $\text{H}_3\text{S}$ ,导致  $\text{H}_3\text{Se}$  的电声耦合强度较弱。

对于  $P6/mmm\text{-H}_4\text{Te}$ :低频振动模式 (低于 10 THz) 主要源自质量较大的 Te 原子,占总电声耦合常数的 22%;高频区 (70~80 THz) 主要与准  $\text{H}_2$  分子单元的拉伸振动模式有关,占总电声耦合常数的 5%;中频区 (10~50 THz) 与 H 原子和 Te 原子的切向振动有关,对电声耦合起主要作用,占总电声耦合常数的 72%。与  $P6/mmm\text{-H}_4\text{Te}$  结构类似, $C2/c\text{-H}_4\text{Po}$  的电声耦合主要源于低频 Po 原子以及中频 H 原子和 Po 原子的切向振动,准  $\text{H}_2$  分子单元的高频振动模式对电声耦合常数的贡献仅占 3%。以上结果表明,由 H 原子主导的中频声子振动和 Te/Po 原子主导的低频声子振动对 H—Te/H—Po 体系的电声耦合起决定性作用。体系中质量较大的 Te/Po 原子使声子振动模式发生软化,这正是产生强电声耦合现象的原因<sup>[26]</sup>,该超导机制在含有  $\text{H}_2/\text{H}_3$  分子单元的化合物 (如  $\text{SnH}_4$ <sup>[74]</sup> 和  $\text{CaH}_6$ <sup>[72]</sup>) 中并不罕见。

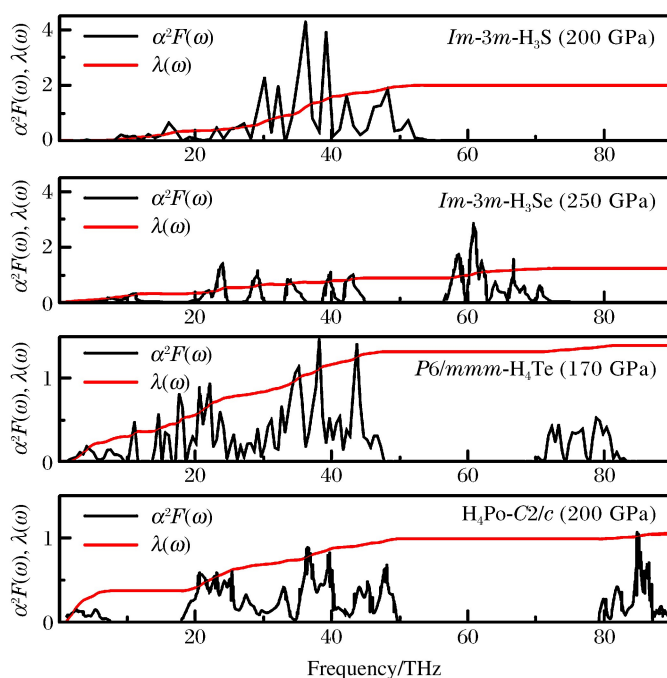


图 5 高压下氧族富氢化合物的电声耦合谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  和积分后的  $\lambda(\omega)$

Fig. 5 Calculated Eliashberg EPC spectral function  $\alpha^2 F(\omega)$  and its integral  $\lambda(\omega)$  of hydrogen-rich chalcogen hydrides under high pressure

### 3 结论与展望

富氢化合物被认为是可在实验所能达到的压力范围内实现金属化并具有较高  $T_c$  的超导体候选材料。本文总结了高压下氧族氢化物的高压行为,对比分析了化学配比、结构、化学成键和超导电性的异同。通过对比发现,随着氧族元素原子质量的增大,氧族富氢化合物的稳定化学计量比和化学成键明显分为两类。S 和 Se 的原子质量和原子半径较小,电负性较强,高压下稳定存在富含氢的  $H_3M$  配比,H 原子与 S/Se 原子之间形成强共价键。由于 Se 的原子质量比 S 高,原子半径比 S 大,使得  $H_3Se$  中的声子振动整体弱于  $H_3S$ ,H 原子的拉伸振动模式蓝移,电声耦合常数相对于  $H_3S$  明显减弱。另一方面,Te 和 Po 的原子质量和原子半径较大,电负性与 H 原子接近,它们转移部分电子给 H,H 得到的额外电子占据 H 分子的反键轨道,H 与 H 之间主要形成共价键,H 与 Te/Po 原子之间主要形成离子键,大质量的 Te/Po 原子使声子振动模式发生软化,体系中存在较强的电声耦合作用。

对比两组氢化物的高压超导行为可以发现:以 H 原子为主的  $H_3S$  和  $H_3Se$  在高压下的  $T_c$  较高,电声耦合主要源自 H 原子的拉伸振动模式;而以准  $H_2$  分子单元为主的  $H_4Te$  和  $H_4Po$ ,其电声耦合主要源于中频区 H 原子的切向振动模式,高频区准  $H_2$  分子单元主导的 H 原子拉伸振动模式对电声耦合的贡献极小,因此即使  $H_4Te$  和  $H_4Po$  的电声耦合常数可以与  $H_3Se$  相比拟,它们在高压下的  $T_c$  仍然较低。然而基于热力学稳定性的考虑,额外电子占据氢分子的反键轨道可以大幅度降低体系能量,使富氢化合物趋于稳定,因此准  $H_2/H_3$  分子单元或者其他氢分子单元的存在允许结构中容纳更多的 H 原子,可以沿这一思路设计更富氢的高温超导体。

本文只讨论了氧族氢化物的压致金属化和高温超导电性,得出的结论并不完全适用于其他主族元素和过渡金属的富氢化合物。富氢化合物的种类繁多,在高压下的行为各异,有待人们进一步深入探索。

## 参考文献:

- [1] ONNES H K. The resistance of pure mercury at helium temperatures [J]. Communications Physical Laboratory University of Leiden, 1911, 12(120): 1.
- [2] BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R. Theory of superconductivity [J]. Physical Review, 1957, 108(5): 1175-1204.
- [3] 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.
- [4] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen; a high-temperature superconductor? [J]. Physical Review Letters, 1968, 21(26): 1748-1749.
- [5] ZHANG L J, NIU Y L, LI Q, et al. *Ab initio* prediction of superconductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure [J]. Solid State Communications, 2007, 141(11): 610-614.
- [6] DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, GREGORYANZ E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals [J]. Nature, 2016, 529(7584): 63-67.
- [7] ASHCROFT N W. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(18): 187002.
- [8] LI Y, HAO J, LIU H, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide [J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(17): 174712.
- [9] DROZDOV A P, EREMETS M I, TROYAN I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525(7567): 73-76.
- [10] DUAN D F, LIU Y X, TIAN F B, et al. Pressure-induced metallization of dense  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$  with high- $T_c$  superconductivity [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6968.
- [11] BERNSTEIN N, HELLBERG C S, JOHANNES M D, et al. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why [J]. Physical Review B, 2015, 91(6): 060511.
- [12] DUAN D F, HUANG X L, TIAN F B, et al. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 2015, 91(18): 180502.
- [13] ERREA I, CALANDRA M, PICKARD C J, et al. High-pressure hydrogen sulfide from first principles: a strongly anharmonic phonon-mediated superconductor [J]. Physical Review Letters, 2015, 114(15): 157004.
- [14] PAPACONSTANTOPOULOS D A, KLEIN B M, MEHL M J, et al. Cubic  $\text{H}_3\text{S}$  around 200 GPa: an atomic hydrogen superconductor stabilized by sulfur [J]. Physical Review B, 2015, 91(18): 184511.
- [15] 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.
- [16] ISHIKAWA T, NAKANISHI A, SHIMIZU K, et al. Superconducting  $\text{H}_5\text{S}_2$  phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23160.
- [17] LI Y W, WANG L, LIU H Y, et al. Dissociation products and structures of solid  $\text{H}_2\text{S}$  at strong compression [J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 020103.
- [18] ZHANG H D, JIN X L, LV Y Z, et al. A novel stable hydrogen-rich  $\text{SnH}_8$  under high pressure [J]. RSC Advances, 2015, 5(130): 107637-107641.
- [19] ZHANG S T, WANG Y C, ZHANG J R, et al. Phase diagram and high-temperature superconductivity of compressed selenium hydrides [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15433.
- [20] ESFAHANI M M D, WANG Z, OGANOV A R, et al. Superconductivity of novel tin hydrides ( $\text{Sn}_n\text{H}_m$ ) under pressure [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22873.
- [21] FLORES-LIVAS J A, AMSLER M, HEIL C, et al. Superconductivity in metastable phases of phosphorus-hydride compounds under high pressure [J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 020508.
- [22] 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.
- [23] KOKAIL C, HEIL C, BOERI L. Search for high- $T_c$  conventional superconductivity at megabar pressures in the

- lithium-sulfur system [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(6):060502.
- [24] LIU Y X, DUAN D F, TIAN F B, et al. Stability and properties of the Ru-H system at high pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(3):1516-1520.
- [25] STRUZHNIKIN V V, KIM D Y, STAVROU E, et al. Synthesis of sodium polyhydrides at high pressures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:12267.
- [26] ZHONG X, WANG H, ZHANG J R, et al. Tellurium hydrides at high pressures; high-temperature superconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(5):057002.
- [27] LIU Y X, DUAN D F, TIAN F B, et al. Prediction of stoichiometric  $\text{PoH}_n$  compounds; crystal structures and properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125):103445-103450.
- [28] CHEN C B, XU Y, SUN X P, et al. Novel superconducting phases of HCl and HBr under high pressure; an *ab initio* study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(30):17039-17043.
- [29] CHENG Y, ZHANG C, WANG T T, et al. Pressure-induced superconductivity in  $\text{H}_2$ -containing hydride  $\text{PbH}_4(\text{H}_2)_2$  [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:16475.
- [30] FENG X L, ZHANG J R, GAO G Y, et al. Compressed sodalite-like  $\text{MgH}_6$  as a potential high-temperature superconductor [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(73):59292-59296.
- [31] HEIL C, BOERI L. Influence of bonding on superconductivity in high-pressure hydrides [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(6):060508.
- [32] HOU P G, TIAN F B, LI D, et al. *Ab initio* study of germanium-hydride compounds under high pressure [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(25):19432-19438.
- [33] HOU P G, ZHAO X S, TIAN F B, et al. High pressure structures and superconductivity of  $\text{AlH}_3(\text{H}_2)$  predicted by first principles [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(7):5096-5101.
- [34] LI Y W, HAO J, LIU H Y, et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:9948.
- [35] LIU Y C, DUAN D F, HUANG X L, et al. Structures and properties of osmium hydrides under pressure from first principle calculation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(28):15905-15911.
- [36] LIU Y C, DUAN D F, TIAN F B, et al. Pressure-induced structures and properties in indium hydrides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(20):9924-9928.
- [37] LIU Y C, DUAN D F, TIAN F B, et al. Prediction of stoichiometric  $\text{PoH}_n$  compounds; crystal structures and properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125):103445-103450.
- [38] MURAMATSU T, WANENE W K, SOMAYAZULU M, et al. Metallization and superconductivity in the hydrogen-rich ionic salt  $\text{BaReH}_9$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(32):18007-18013.
- [39] 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*, 2015, 112(25):7673-7676.
- [40] SHAMP A, ZUREK E. Superconducting high-pressure phases composed of hydrogen and iodine [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(20):4067-4072.
- [41] WANG Y C, WANG H, JOHN S T, et al. Structural morphologies of high-pressure polymorphs of strontium hydrides [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(29):19379-19385.
- [42] YU S Y, JIA X J, FRAPPER G, et al. Pressure-driven formation and stabilization of superconductive chromium hydrides [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:17764.
- [43] ZHANG H D, JIN X L, LV Y Z, et al. Investigation of stable germane structures under high-pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41):27630-27635.
- [44] LI X F, LIU H Y, PENG F. Crystal structures and superconductivity of technetium hydrides under pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(41):28791-28796.
- [45] LIU H Y, LI Y W, GAO G Y, et al. Crystal structure and superconductivity of  $\text{PH}_3$  at high pressures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(6):3458-3461.
- [46] PÉPIN C M, LOUBEYRE P. Layered structure and re-entrant disproportionation observed in crystalline  $\text{BeH}_2$  under pressure [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(22):224104.



- [47] SHAMP A, TERPSTRA T, BI T, et al. Decomposition products of phosphine under pressure:  $\text{PH}_2$  stable and superconducting? [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6):1884-1892.
- [48] PICKARD C J, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J. Decomposition and terapascal phases of water ice [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(24):245701.
- [49] FLORES-LIVAS J A, SANNA A, GROSS E K U. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure [J]. The European Physical Journal B, 2016, 89(3):63.
- [50] COLLINS M J, RATCLIFFE C I, RIPMEESTER J A. Deuteron and sulfur-33 NMR line-shape studies of the molecular motion in the liquid and solid phases of hydrogen sulfide and the solid II phase of hydrogen selenide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(21):7495-7502.
- [51] LOEHLIN J H, MENNITT P G, WAUGH J S. Proton resonance study of molecular motion and phase behavior of solid  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2\text{Se}$  [J]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 44(10):3912-3917.
- [52] HAYNES W M. CRC handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [53] COCKCROFT J K, FITCH A N. The solid phases of deuterium sulphide by powder neutron diffraction [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1990, 193(1):1-20.
- [54] SHIMIZU H, NAKAMICHI Y, SASAKI S. Pressure-induced phase transition in solid hydrogen sulfide at 11 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 95(3):2036-2040.
- [55] ENDO S, ICHIMIYA N, KOTO K, et al. X-ray-diffraction study of solid hydrogen sulfide under high pressure [J]. Physical Review B, 1994, 50(9):5865-5867.
- [56] ENDO S, HONDA A, SASAKI S, et al. High-pressure phase of solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 1996, 54(2):R717-R719.
- [57] SAKASHITA M, YAMAWAKI H, FUJIHISA H, et al. Pressure-induced molecular dissociation and metallization in hydrogen-bonded  $\text{H}_2\text{S}$  solid [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(6):1082-1085.
- [58] FUJIHISA H, YAMAWAKI H, SAKASHITA M, et al. Structures of  $\text{H}_2\text{S}$ : phases I' and IV under high pressure [J]. Physical Review B, 1998, 57(5):2651-2654.
- [59] ENDO S, HONDA A, KOTO K, et al. Crystal structure of high-pressure phase-IV solid hydrogen sulfide [J]. Physical Review B, 1998, 57(10):5699-5703.
- [60] ROUSSEAU R, BOERO M, BERNASCONI M, et al. Static structure and dynamical correlations in high pressure  $\text{H}_2\text{S}$  [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(11):2218-2221.
- [61] IKEDA T. Pressure-induced phase transition of hydrogen sulfide at low temperature: role of the hydrogen bond and short S-S contacts [J]. Physical Review B, 2001, 64(10):104103.
- [62] WANG L C, TIAN F B, FENG W X, et al. Order-disorder phase transition and dissociation of hydrogen sulfide under high pressure: *ab initio* molecular dynamics study [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(16):164506.
- [63] ROUSSEAU R, BOERO M, BERNASCONI M, et al. *Ab initio* simulation of phase transitions and dissociation of  $\text{H}_2\text{S}$  at high pressure [J]. Physical Review Letters, 2000, 85(6):1254-1257.
- [64] WANG Y C, LV J A, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Physical Review B, 2010, 82(9):094116.
- [65] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. CALYPSO: a method for crystal structure prediction [J]. Computer Physics Communications, 2012, 183(10):2063-2070.
- [66] STROBEL T A, GANESH P, SOMAYAZULU M, et al. Novel cooperative interactions and structural ordering in  $\text{H}_2\text{S-H}_2$  [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(25):255503.
- [67] EINAGA M, SAKATA M, ISHIKAWA T, et al. Crystal structure of 200 K-superconducting phase of sulfur hydride system [J]. Nature Physics, 2016, 12(9):835-838.
- [68] HUANG X L, WANG X, DUAN D F, et al. Direct meissner effect observation of superconductivity in compressed  $\text{H}_2\text{S}$  [EB/OL]. [2017-11-01]. <https://arxiv.org/abs/1610.02630>.
- [69] 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.

- [70] FLORES-LIVAS J A, SANNA A, GROSS E K U. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure [J]. The European Physical Journal B, 2016, 89(3): 63.
- [71] ZUREK E, HOFFMANN R, ASHCROFT N W, et al. A little bit of lithium does a lot for hydrogen [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(42): 17640-17643.
- [72] WANG H, JOHN S T, TANAKA K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(17): 6463-6466.
- [73] GAO G Y, OGANOV A R, BERGARA A, et al. Superconducting high pressure phase of germane [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(10): 107002.
- [74] TSE J S, YAO Y, TANAKA K. Novel superconductivity in metallic  $\text{SnH}_4$  under high pressure [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(11): 117004.
- [75] GAO G Y, OGANOV A R, LI P F, et al. High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane ( $\text{SnH}_4$ ) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(4): 1317-1320.

## Pressure-Induced Metallization and Novel Superconductivity of Chalcogen Hydrides

SUN Ying<sup>1</sup>, ZHONG Xin<sup>1,2</sup>, LÜ Jian<sup>1</sup>, MA Yanming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;  
2. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** Owing to their expected capability to reach metallization within the pressure range under the present laboratory conditions, hydrogen-rich compounds are considered promising candidates for potential high- $T_c$  (superconductor critical temperature) superconductors. Both experimental and theoretical research have found that the critical high-temperature superconductivity can reach a record high- $T_c$  as up to 203 K in compressed sulfur hydrides, thereby generating a new wave for searching for new hydrogen-rich superconductors. The present review focuses on researches of pressure-induced metallization and novel superconductivity in chalcogen hydrides, and discusses their differences in structures and various physical and chemical properties. Chalcogen atoms are isoelectronic but differ a lot in atomic mass and electronegativity, resulting in their great differences in stoichiometry, structure, and chemical bonding. The high- $T_c$  superconductivity of Te/Po-H compounds originates from the strong electron-phonon couplings associated with the intermediate frequency of H-derived wagging and bending modes, a superconducting mechanism which differs substantially from those in S/Se-H compounds where the high frequency H-stretching vibrations make considerable contributions.

**Keywords:** high pressure; chalcogen hydrides; crystal structure; superconductivity