

# 高压下三硫化氢 $\text{H}_3\text{S}$ 的高温超导电性研究进展

段德芳, 邵子霁, 马艳斌, 崔田

(吉林大学物理学院 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 高压下富氢材料的压致金属化和超导电性是实现金属氢和高温超导体的有效途径, 已经成为物理学、材料科学等多学科的热点研究领域之一。最近在高压下发现的三硫化氢( $\text{H}_3\text{S}$ ), 因其 200 K 的超导转变温度刷新了高温超导纪录, 向室温超导体的实现迈出重要的一步, 引起了国际上的广泛关注。是什么使得  $\text{H}_3\text{S}$  如此特殊? 它的创纪录的  $T_c$ 、简单的晶体结构和奇异电子态密度使得  $\text{H}_3\text{S}$  成为潜在的高温超导材料, 进一步推动了人们对高压下富氢材料超导电性的研究。在过去两年时间内, 人们通过各种实验技术和理论方法研究  $\text{H}_3\text{S}$  在高压下的超导电性、同位素效应、元素的掺杂效应、探索超导的内在物理原因等等。目前理论和实验都一致认为高压下可以通过两种途径获得  $\text{H}_3\text{S}$ :  $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ ,  $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{S}$ 。对高温超导体  $\text{H}_3\text{S}$  的发现、影响  $\text{H}_3\text{S}$  高温超导的内在物理原因、同位素效应随压力的变化、掺杂对  $\text{H}_3\text{S}$  超导转变温度的影响以及高压下硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )的分解进行简要介绍。

**关键词:** 高压; 三硫化氢( $\text{H}_3\text{S}$ ); 富氢材料; 超导电性; 金属化

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)10-0728-07

## Review of High Temperature Superconductivity of Sulphur Trihydrides $\text{H}_3\text{S}$ under High Pressure

DUAN Defang, SHAO Ziji, Ma Yanbin, CUI Tian

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

**Abstract:** Hydrogen-rich materials which are potential high-temperature superconductors, and also believed to be an effective way to the metallization of hydrogen, have attracted significant interest in lots of fields, such as physics, material science and so on. Recently, the discovery of high-pressure superconductivity of sulphur trihydrides ( $\text{H}_3\text{S}$ ) has set a record at 200 K and attracted wide attention. What makes the  $\text{H}_3\text{S}$  so special? Its high  $T_c$ , simple crystal structure, and novel density of states make  $\text{H}_3\text{S}$  be potential high temperature superconductor, and inspire further efforts to research the superconductivity of hydrogen-rich materials. During last two years, the superconductivity, isotopic effect, element doping effect, the inner physical relationship have been studied by means of the high pressure experimental measurements and first-principles calculations. Recently, a consensus has been reached between theoretical and experimental studies that  $\text{H}_3\text{S}$  that hardly occurs at atmospheric pressure can be formed at high pressure by two main ways:  $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ ,  $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{S}$ . In this work, the discovery of high temperature superconductor  $\text{H}_3\text{S}$ , the inner relationship between crystal structure, electronic structure and superconductivity, the pressure dependence of isotope effect, the influence of doping on superconducting transition temperature of  $\text{H}_3\text{S}$ , and the decomposition of  $\text{H}_2\text{S}$  under high pressure have been discussed.

**Key words:** high pressure; sulphur trihydrides ( $\text{H}_3\text{S}$ ); hydrogen-rich materials; superconductivity; metallization

## 1 前言

寻找高温超导材料一直是凝聚态物理研究领域的热点课题。20 世纪 80 年代以来, 科学家们在铜氧化物超导体和铁基超导体等非传统超导材料的研究上取得了很大的进展。如铜氧化合物的超导转变温度( $T_c$ ) 在常压下为 133 K<sup>[1]</sup>, 加压后可提高到 164 K<sup>[2]</sup>; 近年来发现的铁基超导体最高  $T_c$  也达到了 56 K<sup>[3]</sup>。而传统高温超导体的

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51632002, 51572108, 11674122, 11204100); 长江学者创新团队项目(IRT\_15R23)

第一作者: 段德芳, 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师

通讯作者: 崔田, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email:

cuitian@jlu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.06

研究进展则比较缓慢, 2001 年在  $\text{MgB}_2$  中发现的最高  $T_c$  仅为 39 K<sup>[4]</sup>, 远低于铜氧化物。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。因此理论物理学家预言, 自然界中最轻的元素氢在高压下金属化后极有可能是室温超导体<sup>[5]</sup>, 但目前实验上仍然没有获得金属氢的直接证据<sup>[6]</sup>。而富氢材料则被认为是可以在较低的压力下实现金属化, 并具有较高超导转变温度的传统超导体候选材料<sup>[7]</sup>。

近年来, 科学家们对富氢材料进行了大量的研究, 取得了一系列重要成果。如实验上发现  $\text{SiH}_4$  在 50 ~ 60 万大气压(GPa)发生金属化, 最高的  $T_c$  为 17.5 K (96 GPa)<sup>[8]</sup>, 尽管目前还有一些争议。理论预测  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{SnH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  在高压下的  $T_c$  分别为 16 ~ 106<sup>[9, 10]</sup>, 40 ~ 64<sup>[11-13]</sup>, 62 ~ 80<sup>[14, 15]</sup>, 139<sup>[16]</sup>, 125 K<sup>[17]</sup>, 新型氢化物  $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ 、 $\text{GeH}_4(\text{H}_2)_2$ 、 $\text{KH}_6$ 、 $\text{CaH}_6$  在高压下的最高  $T_c$  分别为 107<sup>[18]</sup>, 90<sup>[19]</sup>, 80<sup>[20]</sup>, 235 K<sup>[21]</sup>。不可否认地说, 超高压下富氢化合物的金属化及超导电性的实验研究存在一定的难度, 理论研究在该领域走在了前沿并做出了突出贡献。

2014 年, 作者课题组率先理论预测了新型氢化物三硫化氢( $\text{H}_3\text{S}$ )在高压下形成具有金属特性的立方相<sup>[22]</sup>, 空间群为  $Im-3m$ , 预测其在 200 GPa 的超导转变温度是 191 ~ 204 K<sup>[22]</sup>。2015 年, 德国科学家通过实验将  $\text{H}_2\text{S}$  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, 认为高的超导温度来源于  $\text{H}_3\text{S}$ <sup>[23]</sup>, 证实了理论预言<sup>[22]</sup>。日本科学家通过实验进一步证实了优异的高温超导相确实是理论预测的  $\text{H}_3\text{S}$  立方相<sup>[24]</sup>, 并且确认了理论提出的高压下  $\text{H}_2\text{S}$  分解为  $\text{H}_3\text{S} + \text{S}$  的机制<sup>[25, 26]</sup>。最近, 作者课题组进行了高压原位迈斯纳效应的测量, 在多个压力点得到了清晰的抗磁性信号, 为  $\text{H}_3\text{S}$  的高温超导电性提供了极其重要的实验证据<sup>[27]</sup>。在简单的富氢化合物  $\text{H}_3\text{S}$  中发现如此高的超导转变温度, 刷新了高温超导的最高纪录, 实现了传统超导体基础研究领域上新的突破, 向室温超导体的实现迈出重要的一步。

$\text{H}_3\text{S}$  创纪录超导转变温度的发现, 进一步激发了科学家们对富氢化合物超导电性的研究兴趣。理论上报道, 不管是考虑氢原子振动的非谐效应、Lifshitz 转变、零点晶格振动还是不同的交换关联函数, 都证实了  $\text{H}_3\text{S}$  在高压下的稳定性及高的超导转变温度<sup>[26, 28-30]</sup>。Pickett 等人<sup>[31, 32]</sup>更详细地研究了  $\text{H}_3\text{S}$  的电子态密度, 发现在费米面附近存在 van Hove 奇点, 并且提出设法增大费米面处的电子态密度会进一步提高超导转变温度。

## 2 高温超导体 $\text{H}_3\text{S}$ 的发现

2011 年, 实验报道混合  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{H}_2$  可以在 3.5 GPa 附

近形成主客结构的化合物  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$  (H 和 S 的化学计量比为 3 : 1, 即  $\text{H}_3\text{S}$ )<sup>[33]</sup>, 其结构特征为 H 原子取向无序, XRD 结果表明该结构的空群是  $I4/mcm$ 。当压力高于 17 GPa 时, 发生了从无序到有序的结构相变。对于这个有序结构, 通过基于从头计算密度泛函理论的几何优化给出了一个可能的结构 I222。实验上最高压力到 30 GPa, 并未发现新的结构相变。

2014 年, 作者课题组理论预测新型氢化物  $\text{H}_3\text{S}$  在高压下出现 4 个有序结构: 单斜结构 ( $P1$ )、正交结构 ( $Cccm$ )、六角结构 ( $R3m$ ) 和立方结构 ( $Im-3m$ )<sup>[22]</sup>。低压下,  $P1$  结构是最稳定的, 比实验上提出的 I222 的能量低, 它的 XRD 衍射图谱、拉曼光谱和状态方程与实验值符合得非常好。随着压力的增大, 氢键相互作用逐渐增强, 在 37 GPa 以上, 形成了部分氢键对称化的正交结构 ( $Cccm$ )。这两个结构都含有  $\text{H}_2$  分子单元, 是绝缘体, 没有发生金属化。继续加压, 预测了两个新奇的金属结构, 六角  $R3m$  结构 (111 ~ 180 GPa 稳定存在) 和立方  $Im-3m$  结构 (180 GPa 以上稳定存在), 如图 1 所示。此时  $\text{H}_2$  分子单元消失, 氢原子与硫原子形成共价键, 在  $R3m$  相中形成  $\text{H}_3\text{S}$  分子单元, 在  $Im-3m$  相中每个 S 原子周围出现 6 个 H 原子。这两个结构具有很高的对称性, 单胞中两个 S 原子形成一个简单的体心立方格子, H 原子分布在 S 原子之间, 这两个结构才算是真正意义的  $\text{H}_3\text{S}$ 。根据 BCS 理论, 作者团队计算了这两个结构的超导转变温度, 发现

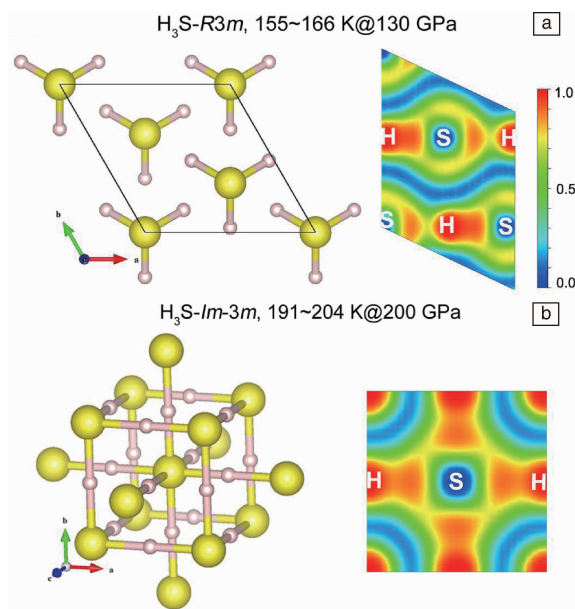


图 1  $\text{H}_3\text{S}$  六角相(a)和  $\text{H}_3\text{S}$  立方相(b)的晶体结构及电子局域函数<sup>[22]</sup>

Fig. 1 The crystal structures and electronic local functions of  $R3m\text{-H}_3\text{S}$  (a) and  $Im-3m\text{-H}_3\text{S}$  (b) <sup>[22]</sup>

六角相在 130 GPa 的超导转变温度是 155 ~ 166 K, 立方相在 200 GPa 的超导转变温度是 191 ~ 204 K, 达到 200 K 的量级。并且计算了超导转变温度与压力的关系, 发现六角相的  $T_c$  随压力的增大而升高, 立方相的  $T_c$  随压力的增大而降低, 如图 2 所示。进一步谱函数的计算结果表明, 这两个相的超导转变温度主要由氢原子振动贡献。

研究结果报道后不久, 德国马普所的 Drozdov 等人将  $H_2S$  样品加压到 155 GPa 以上, 通过电学测量<sup>[34]</sup>, 发现在温度达到 190 K (−83℃ 左右) 时变成超导体, 并且  $T_c$  随压力的增大而增大, 另外明显的同位素效应说明这一较高的  $T_c$  来自于传统超导体, 如图 2 所示。理论预言的  $Im-3m-H_3S$  相的  $T_c$  以及  $T_c$  随压力的变化趋势与实验非常符合, Drozdov 等人认为在高压下  $H_2S$  样品已经分解为由之前理论预测的  $H_3S$  晶体, 超导转变温度来源于  $H_3S$ 。这是目前实验上报道的最高的超导转变温度, 打破了此前汞氧化钡钙铜超导体 164 K 的温度纪录。后续的理论研究表明  $H_2S$  在 43 GPa 以上确实分解为 S 和新的化合物  $H_3S$ , 并且  $H_3S$  能稳定存在到 300 GPa, 证明了实验上观测的高的超导转变温度来源于  $H_3S$ , 从而弄清了硫化氢具有优异超导电性的物理图像<sup>[25, 26]</sup>。也明确了产生  $H_3S$  晶体的两个主要来源:  $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S$ ,  $2H_2S + H_2 \rightarrow 2H_3S$ , 即对  $H_2S$  直接加高压获得<sup>[25]</sup>, 也可以混合  $H_2S$  和  $H_2$  在更低的压力下获得<sup>[25, 33]</sup>。2015 年, Drozdov 等人又通过精确测量迈斯纳效应认为这一高的  $T_c$  可能高达 203 K<sup>[23]</sup>。日本大阪大学的 Einaga 等人<sup>[24]</sup>, 通过同步辐射 X 射线衍射和电学测量研究  $H_2S$  在高压下的晶体结构及超导电性, 证实  $H_2S$  在高压下分解为  $H_3S$  和 S, 确定了  $H_3S$  在 100 GPa 以上的结构正是前期作者课题组理论预测的立方  $Im-3m$  结构, 并且结合实验得到的电阻随压力的变化趋势认为 ~200 K 的  $T_c$  来源于  $Im-3m-H_3S$  相, 如图 2 所示。将锡片作为磁场探测器浸没到硫化氢样品中, 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, 发现在压力 153 GPa 时硫化氢向超导态转变且超导转变温度为 140 K<sup>[35]</sup>。最近, 作者课题组进行了高压原位迈斯纳效应测试<sup>[27]</sup>, 发现在 149 GPa 下,  $H_3S$  的超导转变温度为 183 K, 并且  $T_c$  先增大后降低, 与之前的实验和理论符合, 如图 2 所示。Goncharov 等人<sup>[36]</sup> 也通过高压 X 射线衍射和高压拉曼测量确定了高温超导电性的来源是  $H_3S$  的  $R3m$  或者  $Im-3m$  相。

另外还有一些其它的理论方法近似重现和讨论了  $H_3S$  的高温超导电性。考虑了声子的非简谐近似使得电声耦合作用减小 30%,  $T_c$  被抑制<sup>[29]</sup>。考虑到电子的交换关联势<sup>[30]</sup>, 选择 PBE0 杂化交换关联势计算发现可以将  $T_c$  提高 25%。考虑非绝热近似因素<sup>[37]</sup>,  $Im-3m-H_3S$  相超导

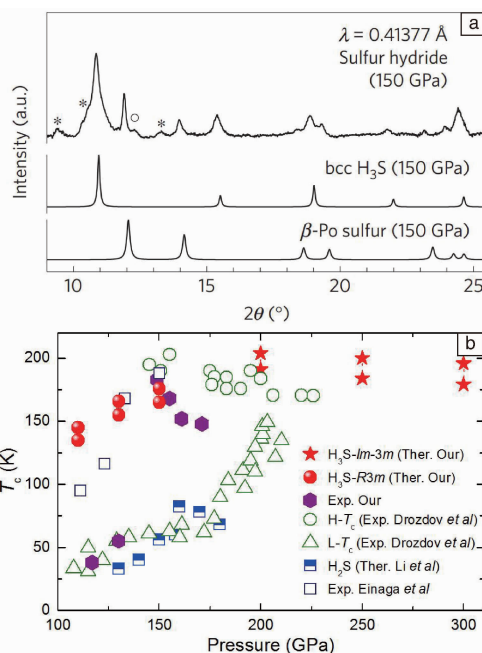


图 2 硫化氢在 150 GPa 下的 X-ray 衍射图谱 (a)<sup>[24]</sup>, 理论预测和实验测量的硫化氢的超导转变温度随压力的变化 (b)

Fig. 2 XRD patterns of sulfur hydride at 150 GPa (a)<sup>[24]</sup>; Pressure dependence of superconducting transition temperature  $T_c$  of sulfur hydride by theoretical prediction and experimental measure (b)

性质受费米面处电子态密度的影响很大, 很可能随着计算电子态密度的方法的不同而存在差别<sup>[32, 38]</sup>, Sano 等人<sup>[38]</sup>在此基础上同时考虑了零点振动能效以及非简谐效应, 认为  $T_c$  可能会有 10 ~ 30 K 的改变。Flores-Livas 通过 SCDF (density functional for superconductors) 方法计算得到的  $Im-3m-H_3S$  的  $T_c$  在 200 GPa 和 180 GPa 时分别为 284 和 97 K。Akashi 等人<sup>[39]</sup> 认为高纯度的样品可能进一步提高  $T_c$  值, Chu<sup>[40]</sup> 从化工合成的角度认为合理的合成途径也有可能进一步提高  $T_c$  值。

### 3 影响 $H_3S$ 高温超导的内在物理原因

为什么高压下在  $H_3S$  中具有这么高的超导转变温度, 人们试图找到这一高  $T_c$  的来源或者影响  $T_c$  的因素, 以为寻找和发展更高  $T_c$  的材料提供线索。  $Im-3m-H_3S$  的声子谱中, 低频区域主要是 S 原子的振动, 高频区主要是与 H 原子相关的振动, 可分为 H-S 键的弯曲振动和伸缩振动<sup>[22]</sup>。S 原子和 H 原子的振动对电声耦合常数  $\lambda$  的贡献分别为 18.4% 和 82.6%, 可以看出 H 原子在体系的超导电性中起着很关键的作用<sup>[22]</sup>, 如图 3 所示。由于 H 与 S 振动频谱能够分开并且相互混合的成分少, Papaconstantopoulos<sup>[31]</sup> 忽略掉 S 原子振动对电声耦合的贡献, 发现  $T_c$  仅降低了 19 K, S 的贡献只有 8%。从理论上对电声相互作用

的分析来看, S 对  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  的高  $T_c$  贡献很小<sup>[22, 26, 31]</sup>, H 原子起了主要的作用。

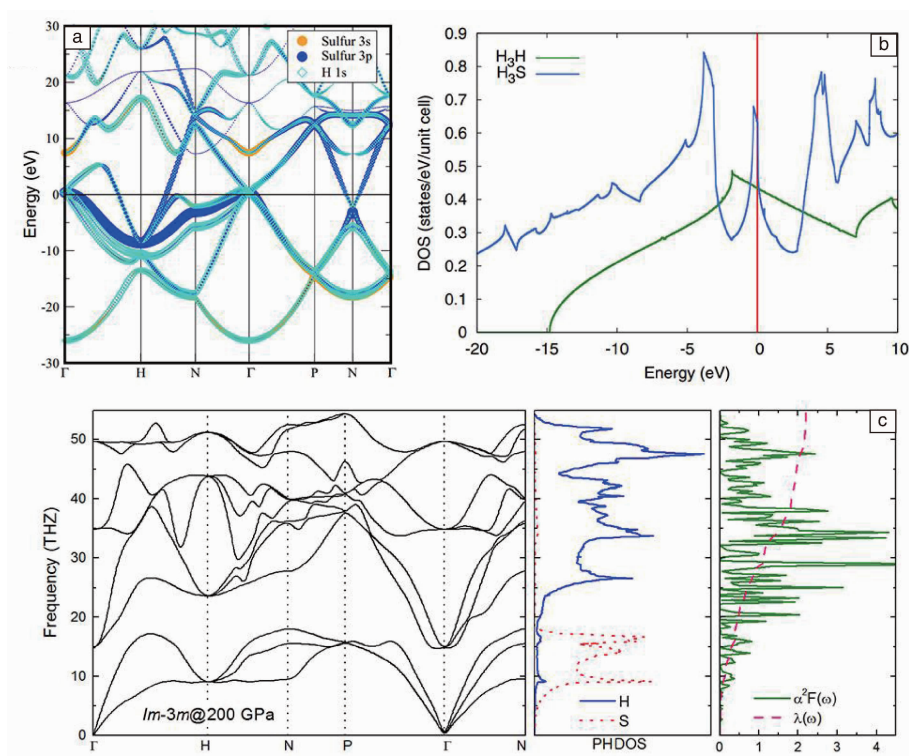


图 3  $\text{H}_3\text{S-}Im\text{-}3m$  结构在 200 GPa 的能带及 3 个重要原子轨道的权重 (a)<sup>[26]</sup>;  $\text{H}_3\text{S-}Im\text{-}3m$  的电子态密度与  $\text{H}_3\text{H}$  进行比较, 费米面附近出现 von-Hove 奇点 (b)<sup>[32]</sup>;  $\text{H}_3\text{S-}Im\text{-}3m$  结构 200 GPa 的声子谱、分离声子态密度和 Eliashberg 谱函数 (c)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Band structure of the  $\text{H}_3\text{S-}Im\text{-}3m$  at 200 GPa, weights of the three most important atomic orbitals are shown with the symbols of the corresponding sizes (a)<sup>[26]</sup>; Density of states of  $\text{H}_3\text{S}$  compared to that of  $\text{H}_3\text{H}$  at the same volume, the peak in  $N(E)$  arises from two van Hove singularities (b)<sup>[32]</sup>; Phonon dispersion curves, phonon density of states, and Eliashberg spectral function for  $Im\text{-}3m$  at 200 GPa (c)<sup>[22]</sup>

在  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  结构中 S 起着什么样的作用? 理论计算其在费米面处电子态密度值很大, 分立电子态密度表明 H-S 之间很强的杂化作用。在电子局域函数分析中 H-S 之间的电子局域接近 1.0, H-S 形成了强的共价键<sup>[22]</sup>。另外 S-3s、S-3p 和 H-1s 态在费米面附近能量差异很小, 且 H-1s 态能量介于 S-3s 和 S-3p 之间, 意味着 H-S 之间强的共价键作用, 并且这些键在呈共价性的同时还保留着金属性<sup>[26]</sup>。这种成键形式与同样具有奇异超导电性的传统超导体  $\text{MgB}_2$  非常类似, 两者的结构中都存在共价金属性, 即存在共价键的同时具备金属导电性, 这种共价金属性很可能是高  $T_c$  的来源。分析  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  的电子态密度, 价带 20 eV 的能量区域内电子态密度接近自由电子, 而在费米能级附近开始出现电子态结构的改变, 费米能级位于一个窄而尖锐的峰值附近, 这些峰被认为是 van-Hove 奇点, 如图 3 所示。其存在说明 H-S 之间强的电子杂化作用使得电子态密度重构, 并且费米能级附近的电子态密度峰值不会随着压力的改变消失, 就像是  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  结构的固有属性<sup>[31, 32]</sup>。Akashi 等人在寻找过

渡相的过程中也发现, 随着过渡结构中  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  单元含量的增加, 这类 van-Hove 奇点结构会随之慢慢产生<sup>[41]</sup>。Quan 等人将  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  中 S 的原子位置换成 H 和 O 后分别计算了  $\text{H}_3\text{H}$  和  $\text{H}_3\text{O}$  的电子态密度, 发现两者的电子态密度与  $\text{H}_3\text{S}$  的电子态密度相差甚远, 这说明 S 的存在是  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  费米能级落在 van-Hove 峰值附近的关键因素<sup>[32]</sup>。S 的存在不仅可以通过与 H 原子成键使得 H 原子相得以稳定存在, 还能迫使  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  结构的费米能级位于 van-Hove 奇点附近, 使得体系在转变为超导态时可以用于形成 Cooper 电子对的电子基数会更多, 更有利于高  $T_c$  的产生。Nicol 等人<sup>[42]</sup> 在分析 Eliashberg 谱函数时认为  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  的谱函数面积值很大, 电声耦合作用就算在很高的声子频率区域依然存在, H-S 之间强的相互作用提高了声子频率的对数平均值, 加之 H 原子本身的优异性质, 认为  $Im\text{-}3m\text{-H}_3\text{S}$  是一种被充分利用了的超导材料<sup>[43, 44]</sup>。

#### 4 同位素效应随压力的变化

实验测得的  $\text{H}_3\text{S}$  的同位素系数  $\alpha$  随压力增大而降低,

与传统 BCS 理论的常数值 0.5 存在差异。利用传统 Eliashberg 方式计算同位素系数,发现在高压区域符合得很好而在低压区域无法很好得拟合<sup>[45]</sup>。Antonio 和 Thomas<sup>[28, 46, 47]</sup>认为由于声子和电子能量量级相当导致 Migdal 近似失效,复杂单带电子结构可能使得单带理论失效,需要考虑多带理论,传统 BCS 理论框架下的计算模型可能会失效。从高温超导体 BPV (Bianconi-Perali-Valletta) 理论的角度来看,超导转变温度随压力的变化对应 Lifshitz 转变,两种凝聚态即 BCS 凝聚和 BCS-BEC 凝聚的交叉区域可能存在相互作用,并且零点振动能也存在不可忽略的影响。通过对能带和费米面的研究,发现  $\text{H}_3\text{S}$  随着压力的增加会出现两类 Lifshitz 转变:在  $\sim 110$  GPa 下 G 点处的能带上移并且逐渐穿过费米面,倒空间内会出现新的空穴费米口袋,受零点振动能影响大并且随着压力的增加面积变大;在  $\sim 180$  GPa 后费米面开始相连,由 3D 结构转变为 2D 的颈装结构,这一转变对应着实验上高  $T_c$  的测量压力区间,在 DOS 上对应费米能级处峰值。由于电子配对的势能可能来自于不同能量的声子,并且计算得到  $Im-3m-\text{H}_3\text{S}$  的超导能隙值非常大, Nicol 等人<sup>[42]</sup>和 Annette 等人<sup>[48]</sup>同样认为利用多带理论可以解释  $\text{H}_3\text{S}$  的超导电性以及同位素系数。Lev 等人<sup>[49]</sup>将  $\text{H}_3\text{S}$  声子的光学支和声学支分开处理,认为异常的同位素系数可能是因为光学支对超导的贡献过大引起的。

## 5 掺杂对 $\text{H}_3\text{S}$ 超导转变温度的影响

掺杂作为实现或影响材料超导电性的一个重要手段,已经广泛应用在各种超导体体系的研究中。Heil 等人<sup>[50]</sup>和 Ge 等人<sup>[51]</sup>利用虚晶近似 (VCA) 的方法计算了不同掺杂元素对  $\text{H}_3\text{S}$  超导电性的影响,认为  $Im-3m-\text{H}_3\text{S}$  的  $T_c$  可以通过掺杂的方法进一步提高。Heil 等人<sup>[50]</sup>将硫族元素作为掺杂元素研究了相同压力下  $Im-3m-\text{H}_3\text{X}$  的超导电性,在比较了一系列配比后认为在体系满足动力学稳定性的前提下  $\text{H}_3\text{O}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  的  $T_c$  相比于  $\text{H}_3\text{S}$  会更进一步地提高。并且认为一方面, O 较 S 质量更轻、离子半径更小有助于  $T_c$  的提升,另一方面由于 O 具有更大的电负性,所以在  $Im-3m-\text{H}_3\text{S}$  体系中引入离子性强的元素将会提高体系的  $T_c$  值。Ge 等人<sup>[51]</sup>的工作却认为硫族元素的加入使得体系的电子态密度值减小,降低了体系的共价金属性质,所以并不能提高  $T_c$  值。而在掺杂 P 元素时发现随着 P 浓度的上升  $T_c$  升高,在掺杂比例为 10% 附近出现峰值后  $T_c$  值降低,更进一步研究发现  $\text{H}_3\text{S}_{0.925}\text{P}_{0.075}$  在 250 GPa 时  $T_c$  值可高达 280 K。同时还计算了 Si 的低浓度掺杂体系的  $T_c$  值,发现  $\text{H}_3\text{S}_{0.96}\text{Si}_{0.04}$  在 250 GPa 时  $T_c$  值为 274 K,认为体系的共价金属性是提高  $T_c$  值的关键。

## 6 高压下硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 的分解

硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 在高压下呈现出丰富的相结构。早在 1997 年,日本科学家通过红外测量发现  $\text{H}_2\text{S}$  在 46 GPa 分解、96 GPa 金属化,通过拉曼和 X 射线衍射实验发现有硫的析出,其他的分解产物不是很清楚<sup>[52]</sup>。2010 年,作者课题组通过分子动力学研究  $\text{H}_2\text{S}$  的高压结构,提出了相 IV 和相 V 的结构,与实验的 XRD 结果符合得比较好。并且提出相 V 是质子无序相,在这个结构中质子存在跳跃和旋转,认为相 V 与分子解离密切相关<sup>[53]</sup>。2014 年, Li 等人<sup>[54]</sup>对  $\text{H}_2\text{S}$  的高压结构及超导电性进行了研究,提出了  $\text{H}_2\text{S}$  的高压相变序列,认为  $\text{H}_2\text{S}$  在高压下不会分解为  $\text{H}_2$  和 S,并且预测其在 160 GPa 的  $T_c$  为 80 K。

那么  $\text{H}_2\text{S}$  在高压下是否分解以及分解产物是什么?作者课题组通过第一性原理计算了不同化学计量比的硫化氢化合物在高压下的稳定性,发现  $\text{H}_2\text{S}$  在 43 GPa 会分解为  $\text{H}_3\text{S}$  和 S,并且一直稳定到 300 GPa,其它氢含量更高的  $\text{H}_4\text{S}$ 、 $\text{H}_5\text{S}$  和  $\text{H}_6\text{S}$  化合物都不能稳定存在<sup>[25]</sup>,后来的其他理论工作者的研究结果也证实了  $\text{H}_2\text{S}$  在高压下会分解为  $\text{H}_3\text{S}$  和 S<sup>[26, 29]</sup>,如图 4 所示。高压下  $\text{H}_3\text{S}$  在 95 GPa 和 150 GPa 经历了  $Cccm \rightarrow R3m \rightarrow Im-3m$  的相变<sup>[22, 56]</sup>,此外在考虑零点振动能后,  $\text{H}_3\text{S}(\text{D}_3\text{S})$  的  $R3m$  结构到  $Im-3m$  结构的转变压力点前移到 103 GPa (115 GPa)<sup>[57]</sup>。Goncharo 等人通过 X 射线同步辐射和拉曼实验证实了这一结构相变序列<sup>[36]</sup>, 120 GPa 以下主要的反应产物是  $Cccm-\text{H}_3\text{S}$ , 140 ~ 150 GPa 范围内主要是  $R3m (Im-3m) \text{H}_3\text{S}$ 。

对于高压下  $\text{H}_2\text{S}$  分解产物,其它候选结构也相继被提出。Li 等人<sup>[58]</sup>通过理论预测结合高压 XRD 实验认为  $\text{H}_2\text{S}$  在 25 GPa 以上会分解为  $\text{H}_3\text{S}$ 、 $\text{H}_4\text{S}_3$  以及 S 单质,到 113 GPa 时  $\text{H}_4\text{S}_3$  又分解为  $\text{H}_3\text{S}$  和单质 S,但计算得到  $\text{H}_4\text{S}_3$  的  $T_c$  小于 2 K,这说明  $\text{H}_4\text{S}_3$  并不是高  $T_c$  的主宰相。X 射线同步辐射、拉曼实验结合理论预测认为  $\text{H}_2\text{S}$  高压下的分解产物主要为  $\text{H}_3\text{S}$ ,并提出与  $\text{H}_4\text{S}_3$ 、 $\text{H}_5\text{S}_8$ 、 $\text{H}_3\text{S}_5$  和  $\text{HS}_2$  并存的可能性<sup>[36]</sup>。另外理论预测  $P1-\text{H}_5\text{S}_2$  在 100 ~ 150 GPa 具有 49.5 ~ 71.8 K 的  $T_c$ <sup>[59]</sup>,解释了实验<sup>[23]</sup>在此压力区间测得的 50 ~ 70 K 的低  $T_c$ 。类比  $\text{H}_2\text{O}$  在加压环境下的行为, Gordon<sup>[60]</sup>认为高压下  $\text{H}_2\text{S}$  会因为形状扭曲导致反应  $2\text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$ ,从而形成钙钛矿结构  $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$ , S 原子分别位于钙钛矿  $\text{ABO}_3$  结构的 A 位和 B 位, A 位上的 S 原子与一个 H 原子相连形成  $(\text{SH}^-)$  离子单元, B 位上 S 原子与 6 个 H 原子形成八面体结构  $(\text{H}_3\text{S}^+)$ ,与  $Im-3m-\text{H}_3\text{S}$  结构类似。

Akashi 等人<sup>[41]</sup>在  $P-1-\text{H}_2\text{S}$ 、 $Cmca-\text{H}_2\text{S}$  和  $Im-3m-\text{H}_3\text{S}$  结构中找到共同的结构单元,认为在  $\text{H}_2\text{S}$  到  $\text{H}_3\text{S}$  的

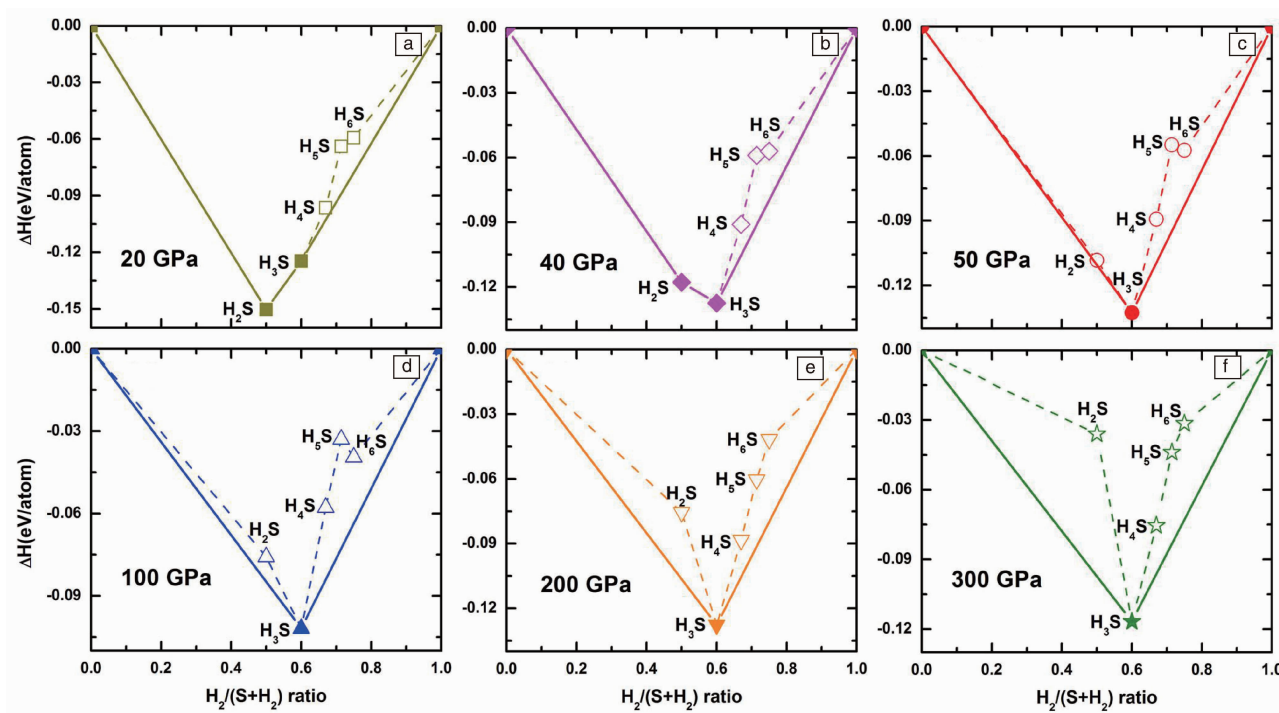


图 4 不同化学计量比的  $\text{H}_n\text{S}$  化合物在不同压力下相对于分解产物 S 和  $\text{H}_2$  的凸包图<sup>[55]</sup>

Fig. 4 The convex hulls of  $\text{H}_n\text{S}$  with respect to decomposition into S and  $\text{H}_2$  under pressure<sup>[55]</sup>

相变过程中很可能出现过渡的亚稳结构。类比过渡金属氧化物的 Magneli 相, 将  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{S}$  相中结构单元的连接方式加以组合, 可以得到一种原子个数无限的长程有序调制晶体  $\text{H}_x\text{S}_{1-x}$  ( $2/3 < x < 3/4$ ), 这些结构的焓值均介于  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{S}$  之间每原子 50 K 的能量范围内, 说明  $\text{H}_2\text{S}$ – $\text{H}_3\text{S}$  边界的形成焓很小。分别计算了  $x = 2/3, 7/10, 10/14, 13/18, 25/34$  情况下  $\text{H}_x\text{S}_{1-x}$  的电子态密度, 发现随着  $x$  的变大, 即  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  框架在  $\text{H}_x\text{S}_{1-x}$  中的比分变大, 费米面处电子态密度逐渐增大, 形成了  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  中出现的 van-Hove 峰。这类中间产物可能在  $P-1$  或  $\text{Cmca-H}_2\text{S}$  产生的压力区间下再进行低温加压后产生, 由于这种调制的类合金亚稳结构随着压力的增大其相变是渐变的, 这可能会解释实验中硫化氢样品  $T_c$  对压力的依赖性。

理论和实验都证实  $\text{H}_2\text{S}$  在压力作用下会发生分解, 但是 100 GPa 以下的分解产物不是很清楚, 除了  $\text{H}_3\text{S}$ , 可能还存在  $\text{H}_4\text{S}_3$ 、 $\text{H}_5\text{S}_8$ 、 $\text{H}_3\text{S}_5$  和  $\text{HS}_2$  等化合物。100 GPa 以上主要分解产物是  $\text{H}_3\text{S}$ , 实验上测量的高  $T_c$  相来源于  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  相这一观点已被普遍接受。而对于低温超导相的结构目前也不是很清楚, 还可能是介于  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_3\text{S}$  之前的  $\text{H}_5\text{S}_2$ , 还需要更多的实验证据。

## 7 结 语

实验研究和理论研究一致认为高压下 200 K 的超导转变温度来源于  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$ , 并且认为是传统超导体。

但是 H-S 体系的高压相图还不是很清楚, 依然需要进一步的探索。 $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  中轻质原子 H 是高  $T_c$  的主要因素, S 为 H 提供稳定的结构框架, 但异常的同位素系数原因不是很清楚, 需要提供更多的实验数据。具有打破世界纪录  $T_c$  的  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  的发现为人们探索高温超导材料的道路上提供了方向和参考, 在  $\text{Im-3m-H}_3\text{S}$  的基础上,  $T_c$  也可能会进一步提高甚至达到室温。

## 参考文献 References

- [1] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, et al. *Nature* [J], 1993, 363 (6424): 56–58.
- [2] Gao L, Xue Y Y, Chen F, et al. *Physical Review B* [J], 1994, 50 (6): 4260–4263.
- [3] Wu G, Xie Y L, Chen H, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* [J], 2009, 21 (14): 142203.
- [4] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. *Nature* [J], 2001, 410 (6824): 63–64.
- [5] Ashcroft N W. *Physical Review Letters* [J], 1968, 21 (26): 1748.
- [6] Dalladay-Simpson P, Howie R T, Gregoryanz E. *Nature* [J], 2016, 529 (7584): 63–67.
- [7] Ashcroft N W. *Physical Review Letters* [J], 2004, 92 (18): 187002.
- [8] Chen X J, Struzhkin V V, Song Y, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2008, 105 (1): 20–23.
- [9] Chen X J, Wang J L, Struzhkin V V, et al. *Physical Review Letters*

- [J], 2008, 101 (7): 077002.
- [10] Martinez-Canales M, Oganov A R, Ma Y, et al. *Physical Review Letters* [J], 2009, 102 (8): 087005.
- [11] Li Z, Yu W, Jin C. *Solid State Commun* [J], 2007, 143 (6-7): 353-357.
- [12] Gao G, Oganov A R, Bergara A, et al. *Physical Review Letters* [J], 2008, 101 (10): 107002.
- [13] Zhang C, Chen X J, Li Y, et al. *Europhysics Letters* [J], 2010, 90 (6): 66006.
- [14] Tse J S, Yao Y, Tanaka K. *Physical Review Letters* [J], 2007, 98 (11): 117004.
- [15] Gao G, Oganov A R, Bergara A, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2010, 107 (4): 1317-1320.
- [16] Jin X, Meng X, He Z, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2010, 107 (22): 9969-9973.
- [17] Kazutaka A, Ashcroft N W. *Physical Review B* [J], 2011, 84 (10): 104118.
- [18] Li Y, Gao G, Xie Y, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2010, 107 (36): 15708-15711.
- [19] Zhong G, Zhang C, Wu G, et al. *Physica B: Condensed Matter* [J], 2013, 410: 90-92.
- [20] Zhou D, Jin X, Meng X, et al. *Physical Review B* [J], 2012, 86 (1): 014118.
- [21] Wang H, John S T, Tanaka K, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2012, 109 (17): 6463-6466.
- [22] Duan D, Liu Y, Tian F, et al. *Scientific Reports* [J], 2014, 4: 6968.
- [23] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, et al. *Nature* [J], 2015, 525 (7567): 73-76.
- [24] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, et al. *Nature Physics* [J], 2016, 12 (9): 835-838.
- [25] Duan D, Liu Y, Tian F, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (18): 180502.
- [26] Bernstein N, Hellberg C S, Johannes M D, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (6): 060511.
- [27] Huang Xiaoli, Wang Xin, Duan Defang, et al. *arXiv*: 1610. 02630 [J], 2016.
- [28] Antonio B T. *J Novel Superconducting Materials* [J], 2015, 1: 37-49.
- [29] Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. *Physical Review Letters* [J], 2015, 114 (15): 157004.
- [30] Komelj M, Krakauer H. *Physical Review B* [J], 2015, 92 (20): 205125.
- [31] Papaconstantopoulos D A, Klein B M, Mehl M J, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (18): 184511.
- [32] Quan Y, Pickett W E. *Physical Review B* [J], 2016, 93 (10): 104526.
- [33] Strobel A, Ganesh P, Somayazulu M, et al. *Physical Review Letters* [J], 2011, 107 (25): 255503.
- [34] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A. et al. *arXiv*: 1412. 0460 [J], 2014.
- [35] Troyan I, Gavriluk A, Rüffer R, et al. *Science* [J], 2016, 351 (6279): 1303-1306.
- [36] Goncharov A F, Lobanov S S, Kruglov I, et al. *Physical Review B* [J], 2016, 93 (17): 174105.
- [37] Baňáček P. *Results in Physics* [J], 2016, 6: 1-2.
- [38] Sano W, Koretsune T, Tadano T, et al. *Physical Review B* [J], 2016, 93 (9): 094525.
- [39] Akashi R, Kawamura M, Tsuneyuki S, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (22): 224513.
- [40] Chu K R. *Materials Letters* [J], 2016, 172: 188-192.
- [41] Akashi R, Sano W, Arita R, et al. *Physical Review Letters* [J], 2016, 117 (7): 075503.
- [42] Nicol E J, Carbotte J P. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (22): 220507.
- [43] Durajski A P, Szczęśniak R, Li Y. *Physica C: Superconductivity and Its Applications* [J], 2015, 515: 1-6.
- [44] Durajski A P, Szczęśniak R, Pietronero L. *Annalen der Physik* [J], 2016, 528 (5): 358-364.
- [45] Szczęśniak R, Durajski A P. *Solid State Communications* [J], 2016, 249: 30-33.
- [46] Antonio B. *J Europhysics Letters* [J], 2015, 112 (3): 37001.
- [47] Jarlborg T. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 24816.
- [48] Bussmann-Holder A, Köhler J, Whangbo M H, et al. *Novel Superconducting Materials* [J], 2016, 2 (1): 37-42.
- [49] Gorkov L P, Kresin V Z. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 25608.
- [50] Heil C, Boeri L. *Physical Review B* [J], 2015, 92 (6): 060508.
- [51] Ge Y, Zhang F, Yao Y. *Physical Review B* [J], 2016, 93 (22): 224513.
- [52] Sakashita M, Yamawaki H, Fujihisa H, et al. *Physical Review Letters* [J], 1997, 79 (6): 1082-1085.
- [53] Wang L, Tian F, Feng W, et al. *J Chem Phys* [J], 2010, 132 (16): 164506.
- [54] Li Y, Hao J, Liu H, et al. *The Journal of Chemical Physics* [J], 2014, 140 (17): 174712.
- [55] Duan D, Huang X, Tian F, et al. *Physical Review B* [J], 2015, 91 (18): 180502.
- [56] Flores-Livas J A, Sanna A, Gross E K U. *The European Physical Journal B* [J], 2016, 89 (3).
- [57] Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. *Nature* [J], 2016, 532 (7597): 81-84.
- [58] Li Y, Wang L, Liu H, et al. *Physical Review B* [J], 2016, 93 (2): 020103.
- [59] Ishikawa T, Nakanishi A, Shimizu K, et al. *Scientific Reports* [J], 2016, 6: 23160.
- [60] Gordon E E, Xu K, Xiang H, et al. *Angewandte Chemie* [J], 2016, 128 (11): 3746-3748.