

基于高压技术的高温超导体制备及研究进展

胡乐¹, 杨芳¹, 侯弘历², 张胜楠², 王庆阳², 刘吉星², 闫果^{1,3}, 张平祥^{1,2}

(1. 西北工业大学 超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安聚能医工科技有限公司, 陕西 西安 710028)

摘要: 在超导材料研究领域, 从金属汞单质超导体的发现到镍基超导体的制备, 对超导材料物理性质和微观机理的研究极大地推动了凝聚态物理学的发展。基于新制备技术研发实用化高温超导体, 在强电和弱电应用领域具有重要的意义。高压实验技术作为一种新手段, 已成为探索新奇超导体及提高超导体超导转变温度 (T_c) 的有力工具之一。本文以超导转变温度较高 (大于 150 K) 的 3 种高温超导体 H_3S 、 LaH_{10} 和 $HgBaCaCuO$ 为对象, 系统地总结了其制备技术的研究进展, 明确实用化高温超导体的制备思路。通过分析得出以下主要结论, 高压有助于制备具有特殊晶体结构的富氢化合物超导体 LaH_{10} , 使其获得较高的超导转变温度; 同时, 高压也能够以类似改变掺杂的方式影响铜氧化物超导体, 从而改变其超导电性。高压技术是获得具有特殊晶体结构 (层状和笼状) 高温超导体的有效途径。

关键词: 高温超导体; 高压; 超导转变温度

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)01-0278-07

1 引言

超导是凝聚态物理的重要研究领域, 研发实用化高温超导体是目前凝聚态物理的重要研究方向。压力作为一个基本的热力学变量, 是影响材料结构、性质和性能的关键因素之一, 高压技术是合成高温超导体的一个重要手段。高压能够减小材料内部原子间距, 同时也能够改变原子间的键合, 进而引发结构转变, 产生高压相, 最终影响到材料的性质和性能^[1-2]。利用高压技术获得具有独特性质和性能的非常规化学计量化合物, 是研究高温超导体制备方法的重要方向。即使在高压下材料的原子结构和化学计量能够保持不变, 其电子结构也可能发生改变, 如电子轨道的杂化、电子能带的拓宽等, 这同样会影响到材料的性质和性能^[1]。因此, 高压制备技术能够改变材料的内部结构, 诱导出材料的超导电性, 同时也可提高超导体的超导转变温度。目前, 高压物理实验的实验设备大致分为 2 种, 一种是利用大型冲击波, 在微秒甚至更短时间内产生高达千万个大气压的瞬态高压, 并释放出大量热的动态高压实验设备, 如球型炸药; 另一种是利用压力机产生压力的静态高压实验设备。对于高压下材料超导电性的研究, 多使用静态高压实验设备开展试验, 如超导高压实验中最常用金刚石对顶压砧设备。

20 世纪初, Bridgman 等^[3]提出了开创性重型铁砧静态高压物理实验手段; 1959 年, Weir 等^[4]用金刚石砧替换铁砧进行静态高压物理实验, 金刚石对顶压砧 (diamond anvil cell, DAC) 的发明标志着静态高压物理实验迈上了一个新台阶。其中, 金刚石对顶压砧如图 1 所示^[5], 金刚石对顶压砧由一对金刚石对顶砧和密封垫组成, 密封垫中心打孔形成样品腔, 样品腔中放置样品、压力标定物质 (一般用红宝石) 和压力传输介质。由于金刚石具有非常高的硬度, 因此在对金刚石施加压力时, 可以使位于 DAC 中间的样品产生极高的压强, 极大地提升了实验室中静态压力的上限。金刚石对顶压砧顶部尺寸越小, 所产生的压强越大。2016 年, Dubrovinskaia 等^[6]在双级金刚石对顶压砧高压装置中使用了纳米金刚石球, 从而产生了超过 1 TPa 的静态压力。同时, 由于金刚石具有良好的透光性及压机结构设计具有多样性, 因此, DAC 能够与大量的原位测量技术兼容, 进而能够在高压下对材料进行一系列光、电、磁等物理性质的测量, 这给凝聚态高压物理实验的发展带来了极大的帮助。

截至目前, 人类已发现的元素有 118 种, 其中, 53 种元素单质可以实现超导, 通过压力诱导超导电性进而实现超导的元素单质有 22 种, 如图 2 所示^[7]。高压对超导元素的发现具有极其重要的作用, 1969 年, Wittig 和

收稿日期: 2025-01-11

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB3800200); 中组部“西部之光访问学者”项目; 西安市博士后创新基地项目和陕西省重点研发计划 (2024GX-YBXM-340); 第八届中国科协青年人才托举工程 (2022QNRC001); 陕西省财政厅功能材料专项 (1101YC2303)

作者简介: 胡乐, 男, 2000 年生, 硕士, 西北工业大学超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072, E-mail: hule@mail.nwpu.edu.cn

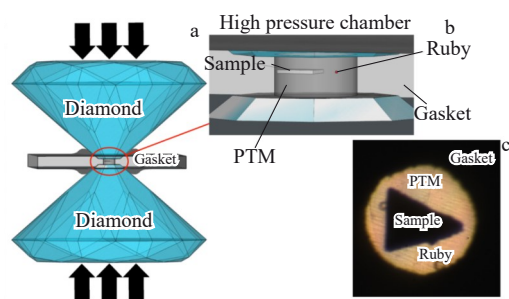


图1 金刚石对顶压砧简图、样品室详细结构简图和高压负载样品室实景图

Fig.1 Design of DAC (a), configuration of sample chamber (b), and photograph of the high-pressure chamber (c)^[5]

Matthias^[8]发现,在压力为5.5 GPa时,金属钡存在超导转变温度低于1.3 K的超导电性,并且其转变温度随着压力的增大而升高;当压力达到14 GPa时,其转变温度能达到5 K左右。1970年,Wittig^[9]发现,在压力为11 GPa时,金属钪存在转变温度为1.5 K左右的超导电性;1996年,Okada等^[10]发现,在温度低于3 K,压力高于85 GPa的情况下,金属钙也存在超导性,并且其超导转变温度随压力的增加呈线性增加,在150 GPa时,其超导转变温度达到15 K左右。此外,高压还能诱导出一些非金属元素单质的超导电性,1968年,Wittig和Matthias^[11]发现,在压力为10 GPa时,单质磷存在转变温度为4.7 K左右的超导电性,同时,发现单质硫、砷和碘在高压下也存在超导电性。究其原因,Luo等^[12]推测非金属元素单质的超导电性可能与其高压下的金属化结构转变有关。

值得一提的是,非金属元素中存在可能实现室温超导的金属氢。早在1968年,Ashcroft^[13]提出,当氢转变为金属时,其离子振动能量将会变得非常高,即使中等强度的电子离子耦合也可能导致其具有高转变温度的超导电性。通过量子力学计算表明,氢分子可以转变为具有较高超导转变温度的金属超导体,其转变温度为100~240 K^[14-15],而氢原子在高压下可以形成转变温度为300~350 K的金属超导体^[16]。然而,氢的金属化难以实现,至今仍未有相关实验证明。

综上所述,从常压下具有4 K左右超导转变温度的金属汞到高压下具有理论预测300 K左右的超导转变温度的金属氢,超导体的超导转变温度具有较大的温度区间,约为300 K。超导体制备所需的压力同样也具有较大的范围,约为400 GPa。由于金属氢的合成极其困难,需要极端的制备技术和条件,这直接限制了其实用化。因此,对于高温超导体的制备,需要综合考虑超导体制备条件及其实用性,而不能单纯地追求较高超导转变温度。2019年,Pickard等^[17]提出了利用可行性价值系数*S*来综合评价超导体的可实用性,可行性价值系数*S*的经验公式下所示:

$$S = \frac{T_c}{\sqrt{T_{c, \text{MgB}_2}^2 + P^2}} \tag{1}$$

式中, T_c 为超导转变温度(K), P 为压强(GPa)。

通过式(1)评估可知,高温超导体 MgB_2 在环境压力下($P \approx 0$ GPa)下的 $S(\text{MgB}_2) = 1$,这表示其在室温下易于制备且具有实际应用价值。假定超导体在环境压力下的超导转变温度为390 K时,能够大规模应用的理想室温超

H																		He	
Li 0.0004	Be 0.026	<div><div>T_c/K</div>Ambient pressure superconductor</div>										B 11	C	N	O 0.6	F	Ne		
Na	Mg	<div><div>T_c/K</div>High pressure superconductor</div>										Al 1.18	Si 8.2	P 13	S 17.3	Cl	Ar		
K	Ca 29	Sc 19.6	Ti 0.5	V 5.4	Cr	Mn	Fe 2.1	Co	Ni	Cu	Zn 0.87	Ga 1.1	Ge 5.35	As 2.4	Se 8	Br 1.4	Kr		
Rb	Sr 7	Y 19.5	Zr 0.85	Nb 9.25	Mo 0.92	Tc 8.2	Ru 0.5	Rh 0.0003	Pd	Ag	Cd 0.5	In 3.4	Sn 3.7	Sb 3.9	Te 7.5	I 1.2	Xe		
Cs 1.3	Ba 5		Hf 0.38	Ta 4.5	W 0.01	Re 1.7	Os 0.7	Ir 0.1	Pt	Au	Hg 4.15	Tl 2.4	Pb 7.2	Bi 8.5	Po	At	Rn		
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
Lanthanides		La 6	Ce 1.7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu 2.7	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0.1			
Actinides		Ac	Th 1.4	Pa 1.4	U 1.3	Np	Pu	Am 1.0	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

图2 超导元素周期表

Fig.2 Periodic table of superconducting elements^[7]

导体的 $S(\star)=10$,截止到目前,已知部分超导体的可行性价值系数 S 如图3所示^[17]。图中绿色方形代表由第一性原理计算得出的理论值,黄色六边形代表实验证实的实际值,蓝色圆点为理论计算值^[18]。

由图3和相关研究可知,Drozdov等^[19]发现了在200 GPa高压下具有超导转变温度为203 K的 H_3S ;Drozdov等^[20]还报道了在170 GPa高压下具有超导转变温度为250 K的 LaH_{10} ,这是当前能够成功制备的具有最高超导转变温度的高温超导体,其可行性价值系数 S 约为1.3。2005年,Monterverde等^[21]发现了在30 GPa压力下具有超导转变温度为166 K的最佳掺杂的 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$,其可行性价值系数 S 可到达3.5。

因此,本文选择当前能够成功制备的3种具有较高超导转变温度的高温超导体 H_3S 、 LaH_{10} 和 $HgBaCaCuO$ 为研究对象,通过分析其制备工艺及微观结构,以获得能够制备具有高 S 值的高温超导体的实验方法及制备工艺,为今后新高温超导体及现有高温超导体的超导转变温度提升提供理论意义和实验参考。

2 H_3S 高温超导体

金属氢的制备极其困难,理论上需要超过350 GPa的高压环境,因此,“如何降低制备金属氢所需压力”成为了新研究方向。2004年,Ashcroft^[22]首次提出了“化学预压缩”方法,利用原子间的作用力对氢进行约束,使氢能在较低的压力下实现金属化。继而,一系列富氢化合物超导体被成功研制,如 CaH_6 、 H_3S 和 LaH_{10} 等。

2014年,Li等^[23]基于粒子群优化算法的无偏结构预测方法,深入研究了10~200 GPa压力范围内固体 H_2S 的结构,预测了 H_2S 在160 GPa高压下存在超导电性,其超导转变温度 $T_c=80$ K。2015年,Drozdov等^[19]通过实验验证了Li等^[23]的理论预测结果,同时,发现了 $T_c=203$ K的新超导相,其为 H_2S 相在高压下分解生成的 H_3S 相。后

续相关研究进一步证明了该新超导相为 H_3S 相^[24-27]。

Drozdov等^[19]给出了基于高压试验制备 H_3S 高温超导体的具体过程。首先制备电极;其次用绝缘垫片将金属垫片与电极分开,并组装DAC,使对顶砧之间间隔为20~100 mm;接着再将纯度为99.5%的 H_2S 气体通过毛细管通入钻石砧边缘,并将DAC放入低温恒温器,冷却至200 K,使 H_2S 发生液化;然后借助低温恒温器外的螺丝推动DAC活塞,将液态 H_2S 夹在垫片孔中,夹紧后,将DAC加热到220 K以蒸发多余的 H_2S ,在此温度下进一步增加压力;最后在冷却过程中,压力在65 GPa左右保持稳定,制得硫化氢高温超导体。

对硫化氢高温超导体进行加压处理,当压力达到107 GPa时,硫化氢发生超导转变,成为超导体。图4给出了不同压力下硫化氢超导体电阻随压力的变化曲线^[19],其中,图4b中蓝色圆形点表示由图4a数据确定的 T_c ,蓝色三角形和半圆是由实验进行中数据确定的 T_c ,黑色星形表示的数据是从文献[23]获得的,黄色圆形是用同种方法获得的纯硫的 T_c 。

由图4可知,当压力为107 GPa,随着样品温度的降低,其电阻突然下降了3~4个数量级(小于 $1 \times 10^{-7} \Omega$),这表明样品发生超导转变,进入超导态,其超导转变温度 $T_c \approx 25$ K。当压力增加时,样品的超导转变温度 T_c 随之增加。当 $P > 160$ GPa时,其超导转变温度 T_c 急剧增加, T_c 最高可达250 K。综上所述,增大压力可以明显提升硫化氢超导体的 T_c ,其原因可能是由于压力的增大,其内部发生了相应的相变,最终使得其 T_c 增加。

H_3S 高温超导体属于共价富氢化合物超导体^[28],共价富氢化合物超导体中氢原子与非金属原子通过共价键的形式相互连接,其电子声子耦合主要来自于费米能级

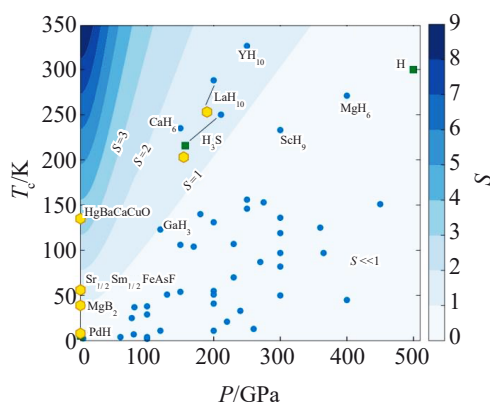


图3 部分超导体的可行性价值系数 S 散点分布图

Fig.3 Scatter distribution diagram of the feasibility value coefficient S of some superconductors^[17]

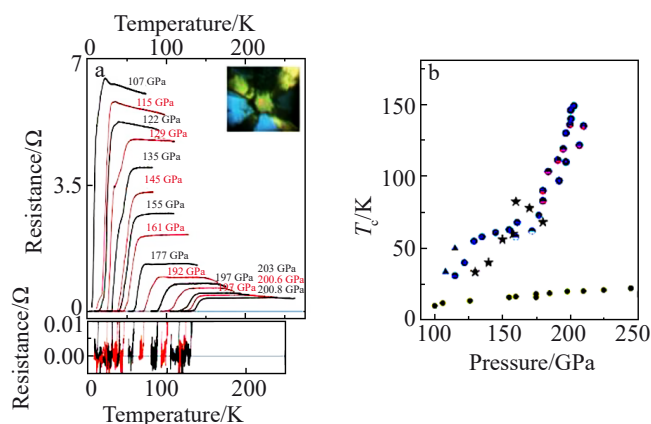


图4 不同压力下硫化氢电阻随压力的变化和硫化氢超导转变温度随压力的变化

Fig.4 Temperature dependence of the resistance of sulfur hydride measured at different pressures (a) and pressure dependence of T_c (b)^[19]

附近的电子与氢原子之间的相互作用^[29]。在 200 GPa 下, H₃S 高温超导体空间群为 Im $\bar{3}$ m, 其晶体结构如图 5 所示^[7]。在 Im $\bar{3}$ m-H₃S 晶体结构中, 氢原子对称地位于 2 个硫原子之间, 形成共用氢的 SH₆ 结构基元。通过同步加速器 X 射线衍射测量, 最终证实了 Im $\bar{3}$ m-H₃S 的晶体结构^[24], 结果表明 H₃S 单元位于 bcc 晶格上, 与理论预测结果一致。此外, 红外光谱测量还观测到 160 meV 的光活性声子, 其在 200 GPa 振荡强度显著增强, 并存在 76 meV 超导间隙^[30], 因此, 可以利用 Éliashberg 电子声子驱动超导理论解释 H₃S 高温超导体拥有 T_c=203 K 的超导电性。

3 LaH₁₀ 高温超导体

2012 年, Wang 等^[31]发现了 CaH₆ 富氢化合物, 并预测其在 150 GPa 压力下具有 T_c=220~235 K 的超导电性。2015 年, Li 等^[32]又报道了 YH₆ 富氢化合物, 并预测其在 120 GPa 压力下, 具有 T_c=251~264 K 的超导电性。在此基础上, 又相继报道了更高氢含量的 YH₁₀ 和 LaH₁₀^[33-35]。2019 年, Drozdov 等^[20]报道了 Fm $\bar{3}$ m-LaH₁₀ 在 170 GPa 压力下, 具有 T_c=250 K 的超导电性, 并且它是目前为止可制备的 T_c 最高的高温超导体。

LaH₁₀ 高温超导体通常通过 La (99.9%) 和 H₂ (99.999%) 在高压下直接反应合成。具体高压实验过程^[20]如下: 首先在绝缘垫圈上钻出样品室, 并将 La 放置样品室中(样品处理和钻石砧的初始装载是在 N₂ 气氛下在手套箱中进行的, O₂ 和 H₂O 的残留含量小于 0.1 mL/m³); 其次将 DAC 转移到气体装载机中, 在 H₂ 气氛下将 DAC 打开; 再将 H₂ 加压至约 0.1 GPa, 夹紧 DAC, 在夹紧过程中, 压力通常增加到 2 GPa 左右; 然后, 从气体装载机中取出 DAC; 最后进一步将压力提高到 120~190 GPa 的理想值并用激光加热, 最终合成 LaH₁₀。LaH₁₀ 的超导转变现象及其 T_c 随压力的变化如图 6 所示。

图 6 中, 红色 R/6 和黄色 R/6 代表不同压力下 6 号样品的超导转变, R/9、R/8 代表不同样品^[20], RTSC 是指室温超导电性极限。由图 6 可知, LaH₁₀ 在 170 GPa 高压下具有最高 T_c=250 K 的超导电性。与 H₃S 的 T_c 随压力增大而增大的规律不同的是, LaH₁₀ 的 T_c 随压力的变化呈现为

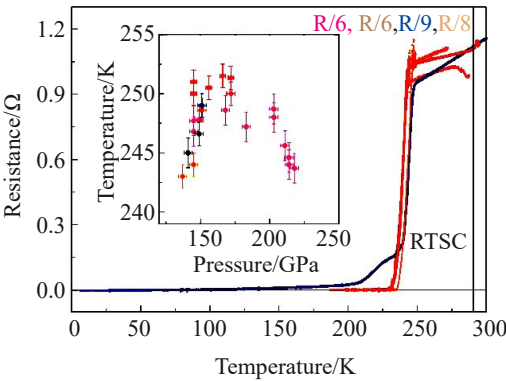


图 6 LaH₁₀ 超导电性的发现及其超导转变温度随压力的变化
Fig.6 Discovery of LaH₁₀ superconductivity and its change of superconducting critical temperature with pressure^[20]

“穹顶”状的变化过程, 即 T_c 先随压力增大而增大, 达到最高点 (P=170 GPa, T_c=250 K) 后, T_c 随压力增大而减小。在这种“穹顶”状的 T_c 随压力变化过程中, 出现反常的 T_c 随压力增大而减小的现象, 可能是因为施加过大压力可以通过轨道效应或通过打破库珀对的自旋单重态来降低 T_c^[20]。

LaH₁₀ 高温超导体属于离子型富氢化合物超导体^[28], 离子型富氢化合物超导体常具有笼状结构。其氢原子与金属原子通过金属键的形式相互连接, 且是由氢与氢之间以弱共价键形成笼状结构, 金属原子处于笼状结构中心为稳定笼状结构提供电子, 其高对称的晶体结构和费米面处较高的电子态密度可能是导致其高转变温度的原因^[28-29]。在 300 GPa 下, LaH₁₀ 高温超导体的空间群为 Fm $\bar{3}$ m, 其晶格结构为 fcc, 如图 7 所示^[7]。

LaH₁₀ 的面心立方超导相可以被认为是氢化物中最接近 Ashcroft-Gillan 化学预压缩氢亚晶格的材料之一, 其中心结构是一个高度对称的笼, 由 32 个氢原子组成, 有 12 个六边形和 6 个方形, 均围绕着在中心的 La 原子, 从而形成了一个致密的氢亚晶格。

4 HgBaCaCuO 高温超导体

1986 年, Bednorz 和 Müller^[36]发现 T_c=30 K 的第一个

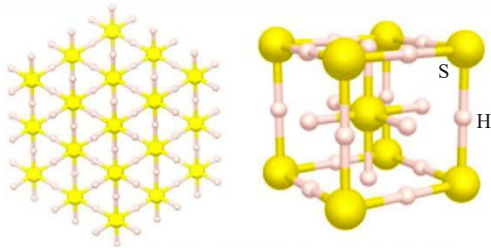


图 5 H₃S 的晶体结构 (200 GPa)
Fig.5 Crystal structure of H₃S at high pressure (200 GPa)^[7]

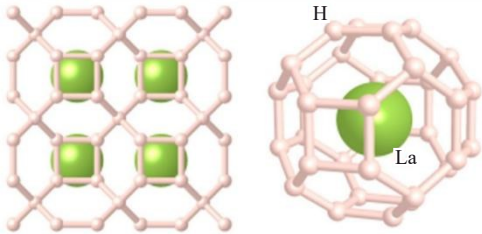


图 7 LaH₁₀ 的晶体结构 (300 GPa)
Fig.7 Crystal structure of LaH₁₀ at high pressure (300 GPa)^[7]

铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$; 1993 年, Tsuei 等^[37]发现 $T_c=130\text{ K}$ 的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$; 2005 年, Monteverde 等^[21]在 30 GPa 压力下, 发现最佳掺杂的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 具有高达 $T_c=166\text{ K}$ 的超导电性。目前, HgBaCaCuO 依然是 T_c 最高的铜氧化物超导体体系, 利用高压和掺杂依然是提高铜氧化物超导体 T_c 的重要研究方向。

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体的合成在二温炉密封硅管内进行(所有初始氧化物和还原 Hg -1223 样品的操作均在手套箱中进行, 为了排除 H_2O 、 O_2 和 CO_2 , 手套箱中装满高纯 Ar)。具体实验过程^[38]如下: 首先将标准化学计量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) 的氧化物 HgO 、 BaO 、 CaO 和 CuO 的混合物置于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的区域, 并将用于控制安瓿瓶中氧压(氧压约为 0.22 MPa)的 CoO 和 Co_3O_4 的混合物置于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的炉的另一个区域; 其次用 Ti 吸气剂(氧压小于 $1\sim 2\text{ MPa}$)在密封硅胶管中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火, 还原得到初步的 Hg -1223 样品; 再将 Hg -1223 样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行氟化(使用 XeF_2 进行氟化)或在氧气流中处理 20 h; 然后将氟化后的 Hg -1223 样品与 XeF_2 按不同比例混合, 放入 Ni 坩埚中在玛瑙砂浆中研磨; 最后放入铜管中, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 $10\sim 15\text{ h}$, 进行淬火, 得到提纯的 Hg -1223 样品, 纯度可达到 95%。通过改变制备 Hg -1223 的原料配比, 可以获得不同掺杂的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 样品。不同掺杂的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体 T_c 随压力的变化如图 8 所示^[39]。

由图 8a 可知, 最佳掺杂的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体 T_c 先随压力增大而升高, 当在 30 GPa, 达到最大值 $T_c=166\text{ K}$ 左右后, 又随压力的增大而降低, 呈抛物线型(梅红色曲线)。而偏离最佳掺杂浓度越远的样品(浅蓝色曲线), 其 T_c 随压力的变化不具有抛物线型的变化特征, T_c 随压力的增加而升高, 且最大值低于 166 K ; 样品的掺杂浓度越接近最佳掺杂浓度, 其 T_c 随压力的变化曲线越相似。由图 8b 可知, 经过单轴压缩的样品, 其 T_c 随压力的

变化曲线普遍具有抛物线型特征, 但相较于未压缩的样品, 其超导转变温度在相同压强下有所降低, 这说明单轴压缩能减小掺杂对样品 T_c 的影响。

图 9 给出了 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) 的晶体结构, 其具有轻微正交畸变的 P4/mmm 结构^[39]。与大部分铜氧化物超导体相同, 其由交替排列的 HgO 、 BaO 和 CuO_2 层组成, 但缺乏偏置的 CuO_2 平面, c 参数更小, 单位晶胞原子数更少。铜氧化物超导体的超导电性与 CuO_2 层和载流子(空穴和电子)有关。当载流子进入到 CuO_2 层中且达到转变条件时, 就会产生超导电流^[40], 如图 10 所示。 HgBaCaCuO 高温超导体之所以拥有如此高的超导转变温度, 与其特殊的晶体结构(层状结构、 c 参数小和高载流子浓度)有着密不可分的联系。

除此之外, 其超导电性对压力敏感, 出现如图 8 所示的压力依赖关系, 可以从电荷转移模型的角度进行理解, 如公式(2)^[41], 当压力增大时, 压力使得 HgBaCaCuO 中各层间距减小, 内禀压力效应随压力增大而增大, 且压力诱导的掺杂增多, 使得超导易于发生, T_c 随之升高; 但当压力增大到一定程度后, 压力诱导的掺杂不再增多, 且内禀压力效应随压力增大而有所减小, 导致超导较之前不易发生, T_c 降低。

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\partial n_H}{\partial P} \cdot \left(\frac{\partial T_c}{\partial n_H} \right)_P + \left(\frac{\partial T_c}{\partial P} \right)_{n_H} \quad (2)$$

式中, 第 1 项是压力诱导的掺杂, 第 2 项描述了结构上的内禀(与掺杂无关的)压力效应^[42]。虽然普遍认为电荷载流子密度(n_H)随压力增加而改变 T_c , 但并不认为它是导致转变温度随压力升高的唯一因素^[43]。

5 结束语

超导相变是材料电子体系熵减小的过程, 其电子系统从相对无序态进入了有序态, 外界条件(温度和压力)

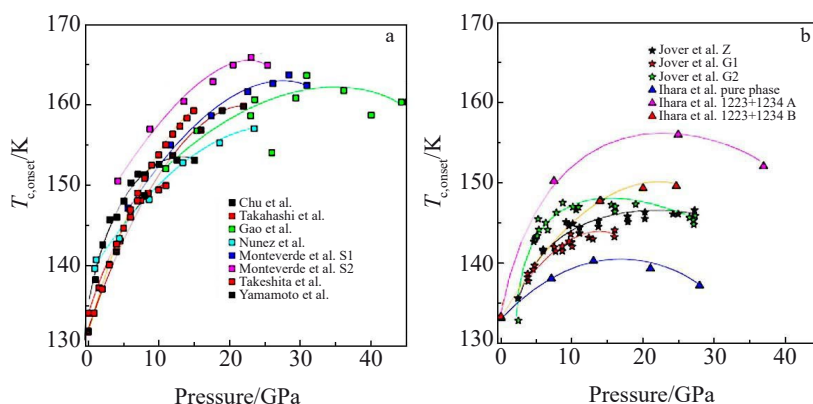


图 8 不同掺杂的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 的超导转变温度随压力的变化

Fig.8 Change of superconducting transition temperature with pressure of different doped $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ^[39]: (a) normal sample; (b) uniaxial compressional sample

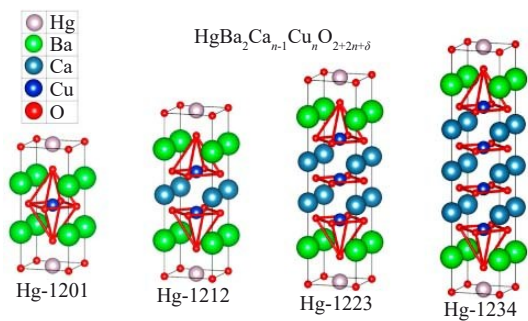


图9 Hg-1201、Hg-1212、Hg-1223 和 Hg-1234 的晶体结构

Fig.9 Crystal structures of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$ for $n=1$ (Hg-1201), $n=2$ (Hg-1212), $n=3$ (Hg-1223), and $n=4$ (Hg-1234)^[39]

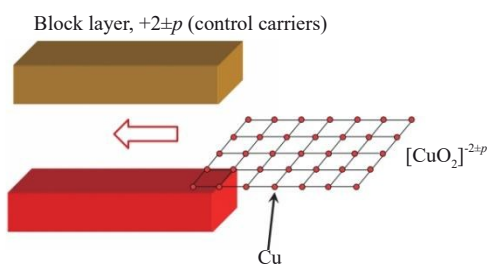


图10 铜氧化物超导体 CuO_2 层示意图

Fig.10 Diagram of the CuO_2 layer of cuprate superconductor^[40]

在其中起着不可或缺的作用。因此，为获得高 T_c (大于 150 K) 的高温超导体，高压成为了有力工具。压力可以显著改变化学键，可以通过增压将一些低压下稳定存在的氢化物转变为富氢化合物^[44]，从而获得常压下无法获得的高 T_c ；高压对于层状结构、载流子掺杂等能够提高铜氧化物超导体 T_c 的因素有着重要影响。但用极端的高压 (大于 200 GPa) 以获得高 T_c (大于 150 K) 的高温超导体明显不具有实际应用价值 (S 值小于 1)，而想要获得高 S 值的高温超导体，应用掺杂^[45]、“化学预压缩”等手段有显著的效果，如最佳掺杂的 HgBaCaCuO 样品的超导转变温度明显高于次掺杂的样品；富氢化合物 H_3S 、 LaH_{10} 制备所需的压力明显低于金属氢。这些制备高温超导体的实验方法研究进展完善了关于压力对材料晶体结构影响的认知，明确了高压处理技术是获得高 T_c 高温超导体的有效方法，为今后新高温超导体及现有高温超导体 T_c 的提升提供理论意义和实验参考。

参考文献

[1] Wang H, Li X, Gao G Y *et al.* *WIREs Computational Molecular Science*[J], 2018, 8(1): e1330

[2] Duan D F, Liu Y X, Ma Y B *et al.* *National Science Review*[J], 2017, 4(1): 121

[3] Bridgman P W. *Proceedings of the American Academy of Arts and*

Sciences[J], 1909, 44(8): 201

[4] Weir C E, Lippincott E R, Vanvalkenburg A *et al.* *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*[J], 1959, 63(1): 55

[5] Anzellini S, Boccato S. *Crystals*[J], 2020, 10(6): 459

[6] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Solopova N A *et al.* *Science Advances*[J], 2016, 2(7): 1600341

[7] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A *et al.* *Physics Reports*[J], 2020, 856: 1

[8] Wittig J, Matthias B T. *Physical Review Letters*[J], 1969, 22(13): 634

[9] Wittig J. *Physical Review Letters*[J], 1970, 24(15): 812

[10] Okada S, Shimizu K, Kobayashi T C *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1996, 65(7): 1924

[11] Wittig J, Matthias B T. *Science*[J], 1968, 160(3831): 994

[12] Luo H, Desgreniers S, Vohra Y K *et al.* *Physical Review Letters*[J], 1991, 67(21): 2998

[13] Ashcroft N W. *Physical Review Letters*[J], 1968, 21(26): 1748

[14] Zhang L J, Niu Y L, Li Q *et al.* *Solid State Communications*[J], 2007, 141(11): 610

[15] Cudazzo P, Profeta G, Sanna A *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2008, 101(2): 029901

[16] McMahon J M, Morales M A, Pierleoni C *et al.* *Reviews of Modern Physics*[J], 2012, 84(4): 1607

[17] Pickard C J, Errea I, Eremets M I. *Annual Review of Condensed Matter Physics*[J], 2020, 11: 57

[18] Bi T, Zarifi N, Terpstra T *et al.* *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019

[19] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A *et al.* *Nature*[J], 2015, 525 (7567): 73

[20] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S *et al.* *Nature*[J], 2019, 569 (7757): 528

[21] Monteverde M, Acha C, Núñez-Regieiro M *et al.* *Europhysics Letters*[J], 2005, 72(3): 458

[22] Ashcroft N W. *Physical Review Letters*[J], 2004, 92(18): 187002

[23] Li Y W, Hao J, Liu H Y *et al.* *The Journal of Chemical Physics*[J], 2014, 140(17): 174172

[24] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T *et al.* *Nature Physics*[J], 2016, 12(9): 835

[25] Duan D F, Liu Y X, Tian F B *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014, 4: 6968

[26] Bernstein N, Hellberg C S, Johannes M D *et al.* *Physical Review B*[J], 2015, 91(6): 060511

[27] Li Y W, Wang L, Liu H Y *et al.* *Physical Review B*[J], 2016, 93(2): 020103

[28] Sun Ying(孙莹), Liu Hanyu(刘寒雨), Ma Yanming(马琰铭). *Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2021, 70(1): 017407

[29] Zhao Wendi(赵文迪), Duan Defang(段德芳), Cui Tian(崔田). *Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报)*[J], 2021, 35(2): 020101

[30] Capitani F, Langerome B, Brubach J B *et al.* *Nature Physics*[J],

- 2017, 13(9): 859
- [31] Wang H, Tse J S, Tanaka K *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2012, 109(17): 6463
- [32] Li Y W, Hao J, Liu H Y *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5: 9948
- [33] Peng F, Sun Y, Pickard C J *et al. Physical Review Letters*[J], 2017, 119(10): 107001
- [34] Liu H Y, Naumov I I, Geballe Z M *et al. Physical Review B*[J], 2018, 98(10): 100102
- [35] Liu L L, Wang C Z, Yi S *et al. Physical Review B*[J], 2019, 99(14): 140501
- [36] Bednorz J G, Müller K A. *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*[J], 1986, 64(2): 189
- [37] Tsuei C C, Chi C C, Newns D M *et al. Chinese Journal of Physics*[J], 1993, 31(6): 795
- [38] Lokshin K A, Pavlov D A, Putilin S N *et al. Physical Review B*[J], 2001, 63(6): 064511
- [39] Mark A C, Campuzano J C, Hemley R J. *High Pressure Research*[J], 2022, 42(2): 137
- [40] Akimitsu J. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*[J], 2019, 95(7): 321
- [41] Neumeier J J, Zimmermann H A. *Physical Review B*[J], 1993, 47(13): 8385
- [42] Liarokapis E, Lampakis D, Palles D *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2006, 67(9–10): 2065
- [43] Chu C W, Gao L, Chen F *et al. Nature*[J], 1993, 365(6444): 323
- [44] Needs R J, Pickard C J. *APL Materials*[J], 2016, 4(5): 053210
- [45] Jin L H, Liu G Q, Feng J Q *et al. Superconductivity*[J], 2023, 8: 100060

Preparation and Research Progress of High-Temperature Superconductors Based on High Pressure Technique

Hu Le¹, Yang Fang¹, Hou Hongli², Zhang Shengnan², Wang Qingyang², Liu Jixing², Yan Guo^{1,3}, Zhang Pingxiang^{1,2}

(1. College of Superconducting Materials and Application Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an Juneng Medical Engineering Technologies Co., Ltd, Xi'an 710028, China)

Abstract: In the field of superconducting materials research, from the discovery of elemental mercury as a superconductor to the preparation of nickel-based superconductors, the study on physical properties and microscopic mechanisms of superconducting materials has greatly promoted the development of condensed matter physics. The development of practical high-temperature superconductors based on new preparation techniques plays an extremely important role in the fields of strong and weak electricity. As a new means, the high-pressure experimental technique has become one of the powerful tools for exploring novel superconductors and increasing their superconducting transition temperature (T_c). Focusing on three high-temperature superconductors with relatively high superconducting transition temperatures (exceeding 150 K), including H_3S , LaH_{10} and $HgBaCaCuO$, this paper summarizes the research progress in their preparation techniques and clarifies the preparation strategies of practical high-temperature superconductors. It is concluded that high pressure facilitates the preparation of LaH_{10} , a hydrogen-rich compound superconductor with a special crystal structure, so that it can obtain a higher superconducting transition temperature. At the same time, high pressure can also affect copper oxide superconductors in a similar way of changing doping, thereby changing their superconductivity. High pressure technique is an effective way to fabricate high-temperature superconductors with special crystal structures (layered and caged).

Key words: high-temperature superconductor; high pressure; superconducting transition temperature

Corresponding author: Hou Hongli, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: hongli_hou@163.com