DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20240592

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超导材料研究所,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,超导材料的物理性质和微观机理的研究极 大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)的强力工具之一。本文以超导转变温度较高(大 于 150 K)的三种高温超导体 H₃S、LaH₁₀和 HgBaCuO 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 LaH₁₀,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)的高温超导体的有效途径,本文关于具有较高超导转变温度的高温超导体制备技术及其进展 的综述和分析,能够为利用高压物理实验制备新型高温超导体提供理论依据和实验基础。

关键词: 高温超导体; 高压

中图法分类号:TG??? 文献标识码: A 文章编号:1002-185X(2017)0?-0???-0?

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数化合物,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两种,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, Wier 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, DAC (Diamond Anvil Cell) 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,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,极大的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^[5]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,这为凝聚态高压物 理实验的发展带来了极大的帮助。



图 1 (a) 金刚石对顶压砧简图,(b) 样品室详细结构简图,(c) 高压负载样品室实景图^[6]

收到初稿日期:

基金项目:国家重点研发计划项目(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) 作者简介:胡乐(2000-),男,硕士研究生,研究方向:。

Fig.1. (a) Design of DAC, (b) Configuration of sample chamber, (c) Real image of the high-pressure chamber^[6]

截止到目前,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。高压对超 导元素的发现具有极其重要的作用,1969年,Wittig和 Matthias^[7]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5K左右。1970年,Wittig^[8]发现,在压力为 11 GPa时,金属钇存在转变温度为1.5 K 左右的超导电 性; 1996年, Okada 等^[9]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15K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^[10]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^[11]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,氢分子可以形成转变为较高超导转变温度的金属超导体,其转变温度约为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4K左右超导转变温度的 金属汞到高压下具有理论预测 300K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 300K。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, Chris 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 验公式如公式(1)所示。

$$S = \frac{T_c}{\sqrt{T_{c,M_g B_2}^2 + P^2}}$$
(1)

式中,温度T_c的单位为K,压强P的单位为GPa。

通过式(1)评估可知,高温超导体 MgB₂在环境压力下(P≈0 GPa)下的 S(MgB₂)=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导体的 S(★)=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。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]。





S of some superconductors^[17]

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 H₃S; Drozdov 等^[20]报道了在 170 GPa 高压下具有超导转变温度为 250 K 的 LaH₁₀,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, Monteverde 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 HgBa₂Ca₂Cu₃O₈₊₆, 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三种具有较高 超导转变温度的高温超导体 LaH₁₀、H₃S 和 HgBaCuO 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超导转变温 度的提升提供理论意义和实验参考。

1 H₃S 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]在首次提出了"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 CaH₆、H₃S 和 LaH₁₀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 H₂S 的结构, 预测了 H₂S 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 H₂S 相在高压下分解生成的 H₃S 相。后续相关研究^[24-27]进一步证明了该新超导相为 H₃S 相。

Drozdov 等^[19]给出了基于高压试验制备 H₃S 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,使对顶砧之间间隔约 为 20 - 100 mm;接着再将纯度为 99.5%的 H₂S 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 H₂S 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 H₂S 夹在垫片孔中, 夹紧后,将 DAC 加热到 220 K 以蒸发多余的 H₂S,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,其中,图4(b)中蓝色圆形点表示由图4(a)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从文献^[23]获得,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 1×10⁻⁷ Ω),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 ~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 的增加。



图 4 (a) 不同压力下硫化氢电阻随压力的变化 (b) 硫化氢超导转 变温度随压力的变化^[19]

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

H3S 高温超导体属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*3m,其晶体结构如图 5 所 示。在*Im*3m-H₃S 晶体结构中,氢原子对称地位于两个 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*3m-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。



图 5 H3S 的晶体结构(200 GPa)^[12] Fig.5 Crystal structure of H3S at high pressure(200 GPa)^[12]

2 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 K-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 *F*m³m-LaH₁₀ 在 170 GPa 压力下,具有 *T*_c=250 K 的超导电性,并且其 是目前为止可制备的 T。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 ppm);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*。随压力的变化如图 6 所示。



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

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"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,这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 Fm3m,其晶格结构为 fcc,如图 7 所示。



图 7 LaH10 的晶体结构 (300 GPa)^[12]

Fig.7 Crystal structure of LaH₁₀ at high pressure (300 GPa)^[12]

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 周围,从而形成了一个致密的氢亚晶格。

3 HgBaCaCuO 高温超导体

1986年, Bednorz 和 Müller^[36]发现 T_c =30 K 的第一 个铜氧化物超导体 La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}; 1993年, Tsuei 等^[37] 发现 T_c =130 K 的 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{1+x}; 2005年, Monteverde 等^[21]在 30 GPa 压力下,发现最佳掺杂的 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}具有高达 T_c =166 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。

HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} 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H₂O、O₂和CO₂,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 Hg1-xCuBa2Ca2Cu3O8 (0.0 ≤ x ≤ 0.2) 的氧化物 HgO、BaO、CaO 和 CuO 的混合物置于 900℃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 Co₃O₄ 的混合物置于 1000℃的炉的另一个区域; 其次用 Ti 吸气剂 (氧压小于 1-2 MPa) 在密封硅胶管中 500℃退火,还原得到初步的Hg-1223样品;再将Hg-1223 样品在 300℃下进行氟化 (使用 XeF₂进行氟化) 或在氧 气流中处理 20 小时; 然后将氟化后的 Hg-1223 样品与 XeF2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℃下加热10-15h,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 HgBa₂Ca₂Cu₃O₈₊₆样品。不同掺杂的 HgBa₂Ca₂Cu₃O₈₊₆高 温超导体 T。随压力的变化如图 8 所示。



图 8 不同掺杂的 HgBa₂Ca₂Cu₃O₈₊₆ 的超导转变温度随压力的变化 ^[39] 左:正常的样品;右:单轴(c轴)压缩的样品 Fig.8 The change of superconducting transition temperature with pressure for different doped HgBa₂Ca₂Cu₃O₈₊₆^[39], Left: normal sample; Right: uniaxial compressional sample

由图 8(左)可知,最佳掺杂的 HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} 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 K 左右后,其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 8(右)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 Hg-1201、Hg-1212、Hg-1223 和 Hg-1234 的晶体结构^[39]

Fig.9 Crystal structures of HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+ δ} for n=1 (Hg-1201), n=2 (Hg-1212), n=3(Hg-1223), and n=4 (Hg-1234)^[39]

图9给出了HgBa₂Ca_{n-1}CunO_{2n+2+6}, n=1,2,3的晶体结构,其具有轻微正交畸变的P4/mmm结构。与大部分铜氧化物超导体相同,其由交替排列的HgO、BaO和CuO₂层组成,但缺乏偏置的CuO₂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CuO₂层和载流子(空穴和电子)有关。当载流子进入到CuO₂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。

Block layer, $\pm 2 \pm p$ (control carriers)





Fig.10 Diagram of the CuO₂ layer of cuprate superconductor^[40] 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*。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*。降低。

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

式中,第一项是压力诱导的掺杂,第二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 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]。

3 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) 在其中起着不可或缺的作用。因此,获得高 T_c(大于 150 K)的高温超导体,高压成为了获得高 T_c超导体的有力 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 H₃S、LaH₁₀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 第 xx 期

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。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。的提升提供理论意义和 实验参考。

参考文献 References

- Wang H, Li X, Gao G Y, et al. Hydrogen-rich superconductors at high pressures [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science, 2018, 8(1).
- [2] Duan D F, Liu Y X, Ma Y B, et al. Structure and superconductivity of hydrides at high pressures [J]. National Science Review, 2017, 4(1): 121-35.
- [3] Bridgman P W. The measurement of high hydrostatic pressure. I. A simple primary gauge [J]. Proceedings Of The American Academy Of Arts And Sciences, 1909, 44(6/26): 201-17.
- [4] Weir C E, Lippincott E R, Vanvalkenburg A, et al. Infrared studies in the 1-micron to 15-micron region to 30,000 atmospheres [J]. Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards Section A-Physics And Chemistry, 1959, 63(1): 55-62.
- [5] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Solopova N A, et al. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond [J]. Science Advances, 2016, 2(7).
- [6] Anzellini S, Boccato S. A Practical Review of the Laser-Heated Diamond Anvil Cell for University Laboratories and Synchrotron Applications [J]. Crystals, 2020, 10(6).
- [7] Wittig J, Matthias B T. Superconductivity of barium under pressure [J]. Phys Rev Lett, 1969, 22(13): 634-&.
- [8] Wittig J. Pressure-induced superconductivity in cesium and yttrium [J]. Phys Rev Lett, 1970, 24(15): 812-&.
- [9] Okada S, Shimizu K, Kobayashi T C, et al. Superconductivity of calcium under high pressures [J]. J Phys Soc Jpn, 1996, 65(7): 1924-6.
- [10] Wittig J, Matthias B T. Superconducting phosphorus [J]. Science, 1968, 160(3831): 994-&.
- [11] Luo H, Desgreniers S, Vohra Y K, et al. High-pressure optical studies on sulfur to 121 gpa optical evidence for metallization[J]. Phys Rev Lett, 1991, 67(21): 2998-3001.
- [12] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A, et al. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials [J]. Physics Reports-Review Section Of Physics Letters, 2020, 856: 1-78.
- [13] Ashcroft N W. Metallic Hydrogen A high-temperature superconductor [J]. Phys Rev Lett 1968, 21(26): 1748-&.
- [14] 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 Commun, 2007, 141(11): 610-4.

- [15] Cudazzo P, Profeta G, Sanna A, et al. Ab initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen[J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(2).
- [16] Mcmahon J M, Morales M A, Pierleoni C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions [J]. Reviews Of Modern Physics, 2012, 84(4): 1607-53.
- [17] Pickard C J, Errea I, Eremets M I. Superconducting Hydrides Under Pressure [M].Marchetti M C, Mackenzie A P. Annual Review Of Condensed Matter Physics, VOL 11, 2020. 2020: 57-76.
- [18] Bi T, Zarifi N, Terpstra T, et al. The Search for Superconductivity in High Pressure Hydrides [M]. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier. 2019.
- [19] 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-+.
- [20] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528-+.
- [21] Monteverde M, Acha C, Núñez-Regieiro M, et al. High-pressure effects in fluorinated HgBa₂Ca₂CuO_{8+δ} [J]. Europhys Lett, 2005, 72(3): 458-64.
- [22] Ashcroft N W. Hydrogen dominant metallic alloys: High temperature superconductors [J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(18).
- [23] Li Y W, Hao J, Liu H Y, et al. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide [J]. J Chem Phys, 2014, 140(17).
- [24] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, et al. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride [J]. Nat Phys, 2016, 12(9): 835-8.
- [25] Duan D F, Liu Y X, Tian F B, et al. Pressure-induced metallization of dense (H₂S)H₂ with high-T_c superconductivity [J]. Scientific Reports, 2014, 4.
- [26] 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).
- [27] Li Y W, Wang L, Liu H Y, et al. Dissociation products and structures of solid H₂S at strong compression [J]. Physical Review B, 2016, 93(2).
- [28] Sun Y, Liu H Y, Ma Y M. Progress on hydrogen-rich superconductors under high pressure [J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(1).
- [29] Zhao W, Duan D, Cui T. New Developments of Hydrogen-Based High-Temperature Superconductors under High Pressure [J].

Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(2).

- [30] Capitani F, Langerome B, Brubach J B, et al. Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H₃S [J]. Nat Phys, 2017, 13(9): 859-+.
- [31] Wang H, Tse J S, Tanaka K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J]. Proc Natl Acad Sci U.S.A, 2012, 109(17): 6463-6.
- [32] Li Y W, Hao J, Liu H Y, et al. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides [J]. Scientific Reports, 2015, 5.
- [33] Peng F, Sun Y, Pickard C J, et al. Hydrogen Clathrate Structures in Rare Earth Hydrides at High Pressures: Possible Route to Room-Temperature Superconductivity [J]. Phys Rev Lett, 2017, 119(10).
- [34] Liu H Y, Naumov, II, Geballe Z M, et al. Dynamics and superconductivity in compressed lanthanum superhydride [J]. Physical Review B, 2018, 98(10).
- [35] Liu L L, Wang C Z, Yi S, et al. Microscopic mechanism of room-temperature superconductivity in compressed LaH10 [J]. Physical Review B, 2019, 99(14).
- [36] Bednorz J G, Muller K A. Possible high-T_c superconductivity in the ba-la-cu-o system [J]. Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 1986, 64(2): 189-93.
- [37] Tsuei C C, Chi C C, Newns D M, et al. New supporting evidence for the vanhove model of high-temperature superconductivity [J]. Chinese Journal Of Physics, 1993, 31(6): 795-804.

[38] Lokshin K A, Pavlov D A, Putilin S N, et al. Enhancement of T_c

in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} by fluorination [J]. Physical Review B, 2001, 63(6).

- [39] Mark A C, Campuzano J C, Hemley R J. Progress and prospects for cuprate high temperature superconductors under pressure [J]. High Pressure Research, 2022, 42(2): 137-99.
- [40] Akimitsu J. Towards higher-Tc superconductors [J]. Proceedings Of The Japan Academy Series B-Physical And Biological Sciences, 2019, 95(7): 321-42.
- [41] Neumeier J J, Zimmermann H A. Pressure-dependence of the superconducting transition-temperature of YBa₂Cu₃O₇ as a function of carrier concentration a test for a simple charge-transfer model [J]. Physical Review B, 1993, 47(13): 8385-8.
- [42] Liarokapis E, Lampakis D, Palles D, et al. A Raman view of local lattice distortions and charge transfer in cuprates [J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67(9-10): 2065-71.
- [43] Chu C W, Gao L, Chen F, et al. Superconductivity above 150 K In HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} at high-pressures [J]. Nature, 1993, 365(6444): 323-5.
- [44] Needs R J, Pickard C J. Perspective: Role of structure prediction in materials discovery and design [J]. Apl Materials, 2016, 4(5).
- [45] Jin L, Liu G, Feng J, et al. Dominant effect of residual secondary phase of powders on J_c and microstructure of Bi-2212 superconducting wires [J]. Superconductivity, 2023, 8.

Preparation and research progress of high temperature superconductors based on high pressure technology

Le Hu¹, Fang Yang¹, Hongli Hou², Shengnan Zhang², Qingyang Wang², Jixing Liu², Guo Yan^{1,3}, Pingxiang Zhang^{1,2} (1.Institute of Superconducting Materials and Applied Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shanxi. China)

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

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

Abstract: From the discovery and preparation of metallic mercury superconductors to nickel-based superconductors, the study of the 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 technologies plays an extremely important role in the fields of strong and weak electricity. As a new means, high-pressure experimental technology has become one of the powerful tools for exploring novel superconductors and increasing the superconducting transition temperature (T_c) of superconductors. This paper takes three high-temperature superconductors H_3S , LaH_{10} and HgBaCuO prepared by high pressure and high temperature as the objects, systematically summarizes the research progress of using high-pressure technology to control the superconductivity of high-temperature superconductors, explains the internal organization evolution of high-temperature superconductors under high pressure, clarifies the preparation ideas of practical high-temperature superconductors and the regulation mechanism of high pressure on their organization and superconductivity. The following main conclusions are drawn through analysis: high pressure helps to prepare 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 to changing doping, thereby changing their superconductivity. High pressure technology is an effective way to obtain high temperature superconductors with special crystal structures (layered and cage). This paper reviews and analyzes the preparation technology of high temperature

superconductors with high superconducting transition temperature and its progress, which can provide theoretical basis and experimental basis for the preparation of new high temperature superconductors by high pressure physics experiments.

Key words: High-temperature superconductors; High pressure

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