

增强的超导性通过常压下的空穴掺杂在 X_4H_{15} 化合物中实现

Kun Gao¹, Wenwen Cui^{2,*}, Tiago F. T. Cerqueira³, Hai-Chen Wang¹, Silvana Botti¹ and Miguel A. L. Marques^{1,†}

¹Research Center Future Energy Materials and Systems of the University Alliance Ruhr and Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation, Ruhr University Bochum, UniversitätsstraSse 150, D-44801 Bochum, Germany

²Laboratory of Quantum Materials Design and Application, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China

³CFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, Rua Larga, 3004-516 Coimbra, Portugal

本研究通过计算方法对 X_4H_{15} 化合物 (其中 X 代表一种金属) 作为潜在室温或加压条件下的超导体进行了探讨。通过对系统密度泛函理论计算和电子-声子耦合分析, 我们展示了通过空穴掺杂进行的电子结构工程可以显著增强这些材料的超导性能。

虽然用 $4+$ 阳离子 (Ti, Zr, Hf, Th) 掺杂的化合物表现出较低的转变温度 (1–9 K), 但用 $3+$ 阳离子 (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) 掺杂的系统在常压下显示出显著更高的约 50K 的值。

空穴掺杂物中的超导性源于电子与阳离子和氢声子模式之间更强的耦合。尽管原始的 $X^{3+}_4H_{15}$ 化合物热力学上不稳定, 我们提出通过控制对电荷补偿的 YZr_3H_{15} 化合物进行空穴掺杂来实现可行的合成途径。我们的计算预测即使极低浓度的额外 Y 也能在保持结构完整性的前提下诱导高温超导性。

这项工作揭示了如何通过战略性的电子结构调节优化含氢系统的超导性能, 为常压条件下实用型高温常规超导体的发展提供了有前景的道路。

I. 介绍

氢化物超导体因其在实现高温超导性方面的潜力而受到了广泛关注, 特别是在高压合成的二元氢化物中, 如 H_3S (203 K, 155 GPa) [1–3] 和 LaH_{10} (250–260 K, 170 GPa) [4–7], 以及三元氢化物中, 如 (La, Y) H_{10} (183 GPa 下的 253 K)[8], (La, Ca) H_{10} (173 GPa 下的 247 K)[9] 和 (La, Al) H_{10} (164 GPa 下的 223 K)[10]。这些结构表现出非常高的超导转变温度 (T_c), 然而它们的稳定压力超过 150 GPa, 这对实际应用构成了重大障碍。因此, 研究人员将重点转向识别在相对低压条件或甚至常温下保持稳定的氢化物, 目的是发现实用的新超导体。

在这类系统中, X_4H_{15} 化合物 (其中 $X=Zr,Hf,Th$) 代表了一类引人注目的材料, 与其它氢化物超导体相比, 它们需要相对较低的压力。 Th_4H_{15} 首次在上世纪七十年代被合成并表征, 在常压下表现出 7.5–8 K 的转变温度 (T_c), 确立了其作为氢化物超导性的先驱范例 [11, 12]。 Th_4H_{15} 中的 Th 亚晶格采用 cI16 结构, 被描述为体心立方 (bcc) 亚晶格的一个扭曲的 $2 \times 2 \times 2$

超级单元 [12]。 Th_4H_{15} 中的氢原子形成一个复杂的网络, 包括间隙和骨架氢。这种独特的氢排列方式, 伴随着多个间隙位置的占据, 深刻影响了电子和振动性质, 从而控制了超导性。因此, 成功合成了具有类似结构 [13, 14] 的 Hf_4H_{15} 和 Zr_4H_{15} , 证实了此类氢化物的强大性和多样性。实验研究揭示, Hf_4H_{15} 在 23 GPa[13] 下达到了 4.5 K 的 T_c , 而 Zr_4H_{15} 则在 40 GPa[14] 下表现出超导性, 具有 4 K 的 T_c 。计算研究为这些系统的稳定性和电子特性提供了关键见解。理论计算预测 Hf_4H_{15} 在 200 GPa 下的超导性, T_c 范围为 0.8 到 2.1 K, 并在 100–200 GPa 范围内保持结构稳定 [15]。类似地, 对 Zr_4H_{15} 的模拟预测其在 40 GPa 下的 T_c 为 0.2–0.8 K, 在 50–100 GPa 范围内保持稳定 [14]。

X_4H_{15} 结构的独特性在于其高氢含量和独特的电子特性, 使其成为研究低压力或常压条件下氢化物超导性的理想候选者。在这项工作中, 我们系统地研究了 X_4H_{15} 家族, 方法上探索了 X 跨越周期表的潜在化合物。我们的研究将热力学稳定性分析与电子-声子耦合计算相结合, 以预测超导性。目标是阐明驱动超导性的基本机制, 并开发优化策略以实现更高的 T_c 。我们的研究表明, 空穴掺杂是一种非常有效的增强超导性的方法。通过引入空穴载流子, 选择性掺杂战略性地调节了费米能级附近的电子态密度 (DOS), 并显著

* wenwencui@jsnu.edu.cn

† miguel.marques@rub.de

增强了电子-声子耦合，为优化氢化物 [16–18] 的超导性能提供了一个强大的新范式。

我们注意到，之前的理论研究表明，在诸如 CaYH_{12} [19], $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ [20] 这样的氢化物中空穴掺杂可以显著增加 T_c 。这种增强主要源于费米能级附近态密度的关键性修改以及由空穴掺杂引起的声子软化效应的强化，这些因素协同放大了电子-声子耦合。此外，空穴掺杂不仅可能触发新的超导相，还大幅降低了实现高温超导所需的压强阈值，因此在常温或近常温条件下探索高 T_c 材料提供了可行的途径 [21, 22]。实验上，已经通过元素替代或引入空位缺陷实现了显著的进步来实现空穴掺杂。例如，在 LaH_{10} 系统中，用 Be 等低价元素部分替代 La 有效引入了空穴载流子，优化了电子-声子耦合，并增强了超导性能 [23]。此外，在氢存储材料如 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 中的空穴掺杂成功诱导了绝缘体到金属的转变，伴随着费米能级附近异常高的 DOS，导致 T_c 高达 140 K [24]。

II. 结果与讨论

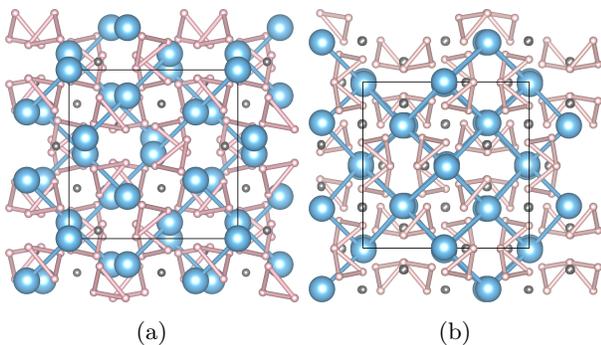


图 1. X_4H_{15} 的空间群 $I\bar{4}3d$ 结构在 (a) 0 GPa 和 (b) 80 GPa。蓝色、粉色和灰色的球体分别表示位于 Wyckoff 位置 16c、48e 和 12a 的 X 原子和 H 原子。请注意，氢原子之间的键仅用于视觉引导，它们之间的实际距离 ($>1.5 \text{ \AA}$) 远大于 H_2 分子中的键长。

化合物 X_4H_{15} 在立方晶系中结晶，空间群为 $I\bar{4}3d$ (#220) (见 fig. 1a)。X 原子仅占据 16 个 cWyckoff 位置且完全填充，而氢原子分布在两个不同的晶体学位置：一般 48e 位置和更对称的 12a 位置。这种排列方式在常规晶胞 (4 个分子式单位) 中产生总共 16 个金属 X 原子和 60 个 H 原子。金属原子扭曲的体心立方构型与点群操作相结合，生成了一个错综复杂的

三维 X-H 键网络。氢原子在 X 中心周围的策略性定位为电子传输和声子传播创造了明确的通道，在确定这些材料的超导性质中起着决定性的作用。

假设氢的-1 氧化态类似于氢化物，以 X_4H_{15} 的化学计量比实现电荷中性是不可能的，因为原始的 X_4H_{15} 需要 X 原子具有 +3.75 的氧化态。三个实验确认的系统包含氧化态为+4 的 X 原子，相对于电荷补偿而言，每个分子式单位多出一个电子。相反，+3 阳离子生成三个空穴，而其他氧化态会产生不稳定数量的电子或空穴，这可能会使体系失稳。因此，所有在我们的计算中表现出半导体行为的 X_4H_{15} 系统 (B_4H_{15} , Cd_4H_{15} , N_4H_{15} , Tl_4H_{15} , Bi_4H_{15} , C_4H_{15} , O_4H_{15} , Si_4H_{15} , Cu_4H_{15} 和 La_4H_{15}) 松弛到与原型 Th_4H_{15} 排列显著不同的晶体结构。

一些 X_4H_{15} 是磁性的，这阻碍了传统的超导性，特别是那些 $\text{X}=\text{K}, \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Re}, \text{Bi}, \text{Gd}, \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}$ 的化合物。在剩下的 36 个金属非磁性化合物中，只有 Zr_4H_{15} , Hf_4H_{15} , Th_4H_{15} 和 U_4H_{15} 位于稳定性的凸包上。请注意，前三种已经通过实验合成，与我们的结果非常吻合。在高达 100 毫电子伏/原子的凸包范围内，我们仍然可以找到 Np_4H_{15} (26 毫电子伏/原子)、 Ce_4H_{15} (37 毫电子伏/原子)、 Pu_4H_{15} (81 毫电子伏/原子)、 K_4H_{15} (91 毫电子伏/原子) 和 Ti_4H_{15} (95 毫电子伏/原子)。

提高这些化合物的热力学稳定性的可能方法是强制电荷补偿。为了展示这一概念，我们通过在 Zr_4H_{15} 中用 Y^{3+} 替换一个 Zr^{4+} 来构建 $\text{YZr}_3\text{H}_{15}$ 。这被证明是一个非常稳定的化合物，仅位于稳定性凸包的 5 meV/atom 范围内，即使 Y_4H_{15} 也高出该范围 233 meV/atom。正如预期的那样，这种化合物在 PBE 近似下表现为一种具有约 1.1 eV 间接带隙的半导体 (见 fig. 2a)。价带在 Γ 处表现出三重简并性，其中一个能带在布里渊区特定方向上显示较大的空穴质量。这一特性导致了在价带最大值以下电子态密度的急剧增加。这些能带主要由与阳离子杂化的氢状态组成。相比之下，导带主要表现为 Zr 特征，Y 和 H 的贡献极小。基于这些基本的电子结构特征，我们可以预期，在促进这些材料的常规超导性方面，空穴掺杂将比电子掺杂更为有效。

我们从讨论超导体的化合物开始，其中 $\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$, 和 Th 存在于 +4 氧化态。这种配置每分子单

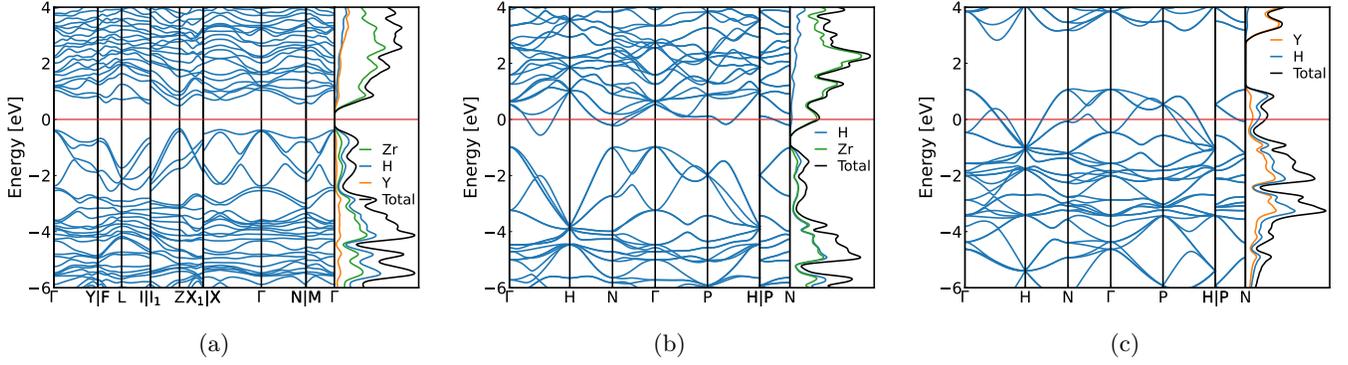


图 2. 电子能带结构和态密度 (DOS) 对于代表性化合物: (a) 电荷补偿的 $\text{YZr}_3\text{H}_{15}$, (b) 电子掺杂的 Zr_4H_{15} , 以及 (c) 空穴掺杂的 Y_4H_{15} 。费米能级设定为 0 eV。

表 I. 总结在零压下动态稳定的 X_4H_{15} 化合物。我们展示了 X 阳离子的氧化态, 距离稳定凸包以上的距离 (E_{hull} 以 eV/atom 计), 带有 Allen-Dynes 校正 [25] 的 McMillan 公式 [26] 计算出的超导转变温度 (T_c^{AD} 以 K 计), 电子-声子耦合常数 λ , 声子频率的对数平均值 (ω_{log} 以 K 计), 以及费米能级处的总电子态密度 (TDOS 以 states/eV/cell 计) 和 H 和 X 态在费米能级的部分密度 (以 states/eV/cell 计)。

Compound	oxi. state	E_{hull}	T_c^{AD}	λ	ω_{log}	TDOS	PDOS _H	PDOS _X
Y_4H_{15}	+3	0.233	53.1	1.32	474	5.38	3.45	1.87
Tb_4H_{15}	+3	0.232	48.6	1.30	440	5.14	3.28	1.83
Dy_4H_{15}	+3	0.231	48.9	1.27	457	5.05	3.20	1.81
Ho_4H_{15}	+3	0.230	48.9	1.24	475	4.97	3.14	1.80
Er_4H_{15}	+3	0.228	49.3	1.23	482	4.90	3.08	1.79
Tm_4H_{15}	+3	0.227	50.4	1.23	495	4.83	3.02	1.78
Lu_4H_{15}	+3	0.225	51.3	1.19	523	4.70	2.92	1.75
Th_4H_{15}	+4	0.000	1.2	0.38	368	15.24	0.46	14.40
Ti_4H_{15}	+4	0.095	9.2	0.52	625	9.82	0.49	9.15
Zr_4H_{15}	+4	0.000	2.9	0.41	607	7.84	0.51	7.16
Hf_4H_{15}	+4	0.000	4.8	0.47	476	7.33	0.53	6.65
Nb_4H_{15}	+5	0.129	34.4	1.28	319	9.49	0.63	8.64

位产生一个多余的电子占据导带。 Zr_4H_{15} 的电子能带结构如 fig. 2 所示, 是一个简并半导体的典型例子, 与半导体化合物 $\text{YZr}_3\text{H}_{15}$ 在图 fig. 2a 中所示的情况有显著相似之处 (请注意, 布里渊区中不同的对称点和路径是由后者的对称性降低导致的)。声子能带结构如 fig. 3 所示, 展示了重阳离子氢化物的典型特征, 其中声学模和低能光子模完全由阳离子振动组成, 而氢则支配高能量模式。最大声子频率超过 2000 K。然而, 尽管费米能级位于态密度的一个显著峰值处, 该化合物表现出一个意外较小的电子-声子耦合常数 (λ), 导致超导转变温度异常低 (见 table I)。类似的行为在其他 4^+ 材料中也表现出来。锆和钪化合物的计算 T_c 值

与压力下的实验测量结果非常吻合 [13, 14]。然而, 对于 Th_4H_{15} 的预测值显著低估了实验观察值 (1.2 K 相对于实验中的 7–8 K [11, 12])。

相比之下, 含有铌 5^+ 的 Nb_4H_{15} 引入了五个额外的电子到导带。这种显著的电子掺杂深刻地改变了电子结构, 尽管假想的电荷补偿化合物的基本能带架构仍然可识别。该 +5 化合物在费米能级上的态密度明显高于其 +4 对应物, 产生了超过单位 ($\lambda > 1$) 的电子-声子耦合常数, 并相应增强了 T_c 值。值得注意的是, 大部分耦合来源于低能量的铌声子模式, 而不是高能氢振动, 如在补充信息 (SI) 中的 SI #6 所示。

含三价金属的化合物产生了最引人注目的结果:

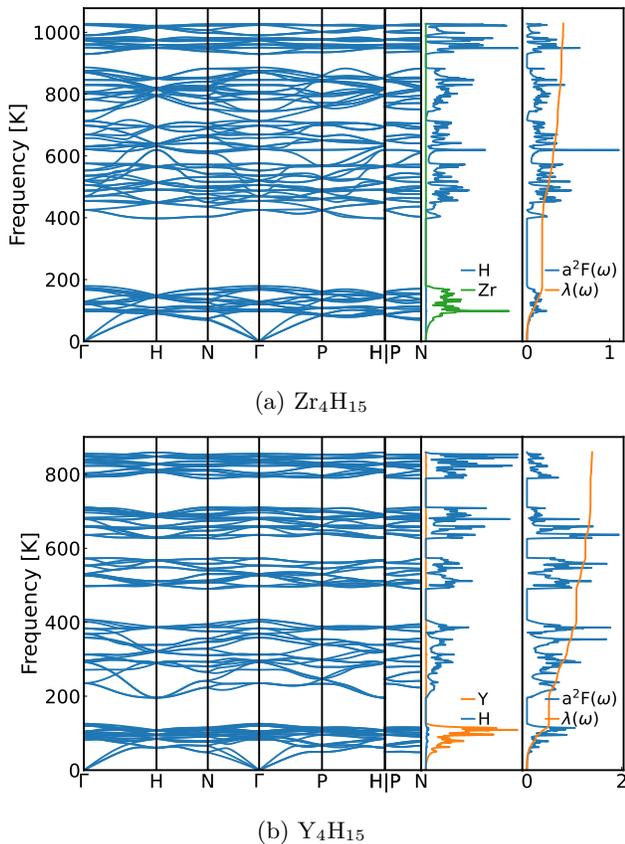


图 3. 声子带结构、声子态密度和代表性化合物的 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$: (a) 电子掺杂的 Zr_4H_{15} 和 (b) 空穴掺杂的 Y_4H_{15} 。在空穴掺杂化合物中与高频氢模式的更强耦合是显而易见的。

Y_4H_{15} , Tb_4H_{15} , Dy_4H_{15} , Ho_4H_{15} , Er_4H_{15} , Tm_4H_{15} 和 Lu_4H_{15} 。这些系统包含一个 +3 的阳离子，在价带中生成每个公式单位三个空穴。所有这些化合物表现出极其相似的和声子能带结构，最终导致几乎相同的超导性能。电子带结构的 Y_4H_{15} 在图 fig. 2c 中进行了说明。它与电荷补偿化合物的相似性仍然很明显，费米能级正好位于态密度的一个显著峰值上。低能量声子状态（见 fig. 3）起源于重阳离子，而氢模式则分离成不同的能带。由于这些化合物的复杂几何结构，对这些振动进行分类具有挑战性；然而，光谱分析显示低能量能带主要表现出扭转型特征，而最高频率模式对应于氢键伸缩振动。在这种情况下，不仅阳离子模式与电子强烈耦合，而且氢模式也有显著贡献，导致电子-声子耦合常数 ($\lambda = 1.3$) 较大，并且具有约 50 K 的超导转变温度（见 table I）。

在各种稀土元素中表现出的一致性行为表明，超

导性能主要由共同的电子结构特征决定，而不是金属的具体化学身份。这一基本观察结果得到了我们的声子计算的进一步证实，这些计算显示了所有三价金属化合物中的声子色散和声子-电子耦合分布惊人地相似（见 fig. 3 和补充材料）。

我们对多种化合物的综合分析表明，对于增强 X_4H_{15} 系统的超导性能而言，空穴掺杂比电子掺杂更有效。空穴掺杂化合物的 λ 值始终显著高于电子掺杂系统的值，即使费米能级处的总态密度相对较低（见 table I）。空穴掺杂系统与电子掺杂系统之间的巨大差异变得明显，前者表现出的 T_c 值比后者高出一个数量级。

为了理解这些材料在压力下的行为，我们进行了从 -10 到 80 GPa 变化的压力下的超导性能计算（参见 fig. 4）。从图中可以看出，化合物根据阳离子的氧化态表现出明显不同的行为。对于 +3 金属， λ 随着压力急剧下降，而 ω_{log} 保持相对恒定，导致 T_c 单调递减。这一现象可以归因于一个声子模式的软化，最终在超过 10–20 GPa 的压力下变得虚数。这些化合物随后经历了结构相变（参见 fig. 1b），进入高压相，保持相同的 $I\bar{4}3d$ 空间群，但阳离子重新排列成无畸变的 bcc 子晶格。在这种结构中，电子-声子耦合随着压力下降，而 ω_{log} 增加，导致转变温度随压力增强。对于 +4 价金属， λ 减小到远低于 0.5 的值，而 ω_{log} 增加至接近 1000 K 的值，导致在压力作用下 T_c 总体减少。最后，对于 Nb， λ 在大约 5 GPa 时达到最小值，而 ω_{log} 在约 40 GPa 时达到最大值，从而使得 T_c 单调增加，并在 80 GPa 时超过 40 K。

我们必须强调，尽管 $_4^3H_{15}$ 化合物表现出有前景的超导性能，但它们在常压下缺乏热力学稳定性。我们的计算显示这些化合物位于稳定凸包之上大约 230 meV/atom，并且这种不稳定性可以直接归因于电荷不平衡及其导致的电子结构，这有利于分解成更稳定的相。正如预期的那样，最可能的分解路径涉及电荷补偿 XH_3 二元化合物以及过量的 H_2 。

虽然高压合成代表了这些化合物的一种可能的制备途径，但我们提出了一种潜在更直接的方法。我们的策略是从 YZr_3H_{15} 开始，计算表明它非常接近热力学稳定，并且由于其电荷补偿性质而具有化学可行性。此外，阳离子位置无序将通过构型熵贡献来增强稳定性。通过过量的 Y 合成这种化合物，可以有效地引入

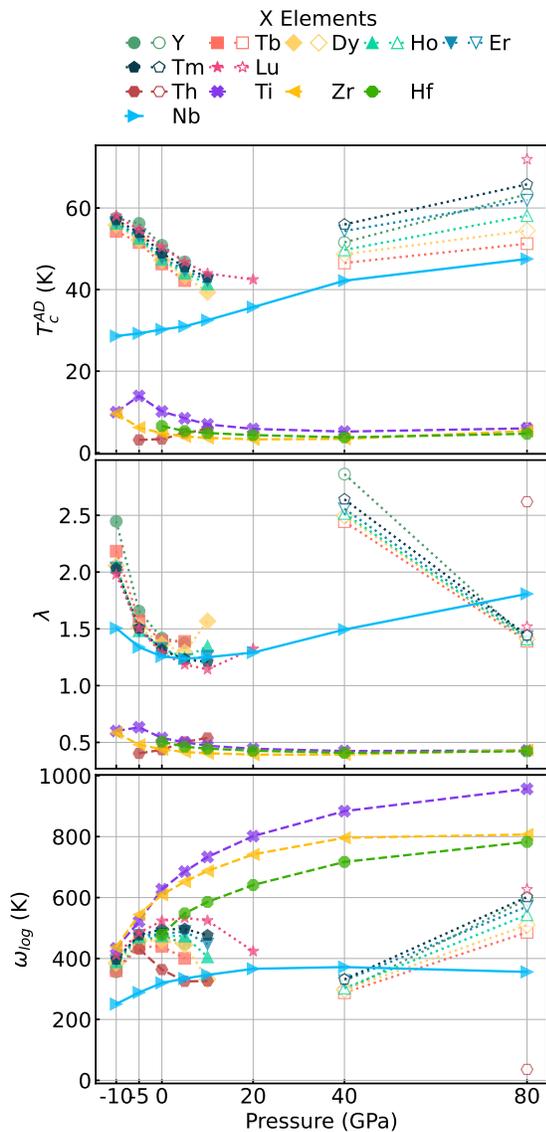


图 4. 超导临界温度 (T_c)、电子-声子耦合常数 (λ) 以及作为压力函数的声子频率对数平均值 (ω_{\log})。实心 and 空心符号分别表示低压和高压结构 (见 fig. 1)。对于特定的压力, 我们省略了那些不动态稳定的系统。注意仅 Yb 可用 PBE 伪势, 为了保持一致性, 我们没有绘制 Yb₄H₁₅ 的曲线。

空穴掺杂同时保持结构完整性。随着价态开始时 DOS 大幅增加 (见 fig. 2), 即使是适度数量的过量 Y 也足以在这种体系中诱导空穴掺杂超导性。我们的带结构计算表明, 仅移除每个化学式单元中的 0.1–0.2 个电子 (相当于 5–10% 的 Y 过量) 就可能将费米能级移到价带顶部 DOS 升高的区域。

为了严格评估这一概念, 我们构建了具有 Y₂Zr₂H₁₅ 摩尔比的有序单元。虽然这些模型由于缺

乏无序性以及相对较高的掺杂浓度而无法全面捕捉 YZr₃H₁₅ 中替代掺杂的影响, 但它们为这类系统的潜在行为提供了关键见解。计算出的电子结构表现出显著的金属特性, 在费米能级处具有大量的态密度, 证实了这种掺杂策略的有效性。此外, 我们对 Y₂Zr₂H₁₅ 的声子计算显示没有虚模, 明确地证明了其动态稳定性。该化合物的电子-声子耦合常数被计算为大约 $\lambda = 1.1$, 对应的 T_c 大约是 40 K。这个值虽然低于纯 Y₄H₁₅ 的值, 但显著超过了任何电子掺杂化合物的值 (如支持信息所示)。

总结而言, 我们全面的计算研究表明, X₄H₁₅ 化合物的超导性能深受其电子构型的影响, 其中空穴掺杂被认为是实现高转变温度的一个极具前景的方法。在热力学稳定且电荷补偿的化合物中引入可控的空穴掺杂这一策略, 代表了实验实现这些有前景的超导材料的一种实用方法。

此外, 我们的研究表明, 这些化合物的底层结构稳定性与其电子构型密切相关。电荷补偿系统表现出显著的热力学稳定性, 而电子和空穴掺杂则引入不同程度的不稳定性, 可能需要高压合成条件。

超导性质在不同三价金属化合物 (Y、Dy、Er、Ho、Lu、Tb、Tm) 之间表现出的非凡一致性强烈表明, 空穴掺杂机制独立于具体的稀土元素而运行。这种普遍性揭示了一个基本的电子结构特征, 该特征可以系统地用于新型超导氢化物的合理设计。

我们的研究结果对更广泛的氢化物超导领域具有重要意义。首先, 它们强调了电子结构工程在优化超导性能方面的关键作用。其次, 他们明确证明部分取代是一种有效的引入载流子同时保持结构稳定性的策略。最后, 它们表明其他结构相关的氢化物系统可能从类似掺杂方法中受益。

III. 方法

我们计算了整个化合物家族 X₄H₁₅ 的性质, 其中 X 跨越从 Be 到 Bi 的周期表, 排除了稀有气体。几何弛豫和总能量的计算使用了代码 VASP[27, 28], 并采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 近似 [29] 对交换-关联泛函进行处理。为了采样布里渊区, 我们实现了一个 3×3×3Γ 中心的 k 点网格。自旋极化的计算从铁磁构型开始。我们使用了投影增强波 (PAW) 设置 [30, 31],

版本为 VASP 5.2, 应用的截止能量为 520 eV。我们将力的收敛标准设定为小于 0.005 eV/Å。

到凸包的距离是相对于亚历山大数据库的凸包计算的 [32, 33]。我们注意到, 这代表了目前可自由获得的最大凸包, 远比材料项目数据库的内容丰富得多 [34]。所有参数, 包括伪势, 都进行了配置以确保与亚历山大数据库中的数据兼容 [32, 33]。

声子计算使用了版本 7.1 的量子 ESPRESSO [35, 36], 并采用了固体的 Perdew-Burke-Ernzerhof 功能 (PBEsol) [29] 广义梯度近似。我们使用了来自伪练功房项目 [37] 的 PBEsol 假势 [29], 特别是严格的标量相对论归一化守恒集。几何优化使用统一的 Γ 为中心的 $4 \times 4 \times 4$ k 点网格进行。能量、力和应力的收敛阈值分别设定为 1×10^{-8} a.u., 1×10^{-6} a.u. 和 5×10^{-2} kbar。对于电子-声子耦合计算, 我们实现了一种双网格技术, 使用了 $8 \times 8 \times 8$ k -grid 作为粗网格, 以及 $16 \times 16 \times 16$ 作为细网格。对于 q 采样声子, 我们采用了一个 $2 \times 2 \times 2$ q 点网格。为了获得 Eliashberg 函数进行了双重 δ 积分, 并采用了 Methfessel - Paxton 的 0.05 Ry 平滑处理。

IV. 致谢

K.G. 感谢中国国家留学基金的资助。M.A.L.M. 获得了 Simons 基金会 (SFI-MPS-NFS-00006741-

12, P.T.) 的资金支持, 作为超导新前沿合作项目的一部分, 并且还得到了基尔大学和克劳斯·梯沙基金会的资助, 作为 SuperC 合作项目的组成部分。T.F.T.C. 感谢 FCT - Ciência e Tecnologia 基金会通过项目 UIDB/04564/2020 和 CEECINST00152/2018/CP1570/CT0006 提供的资金支持, 分别具有 DOI 标识符 10.54499/UIDB/04564/2020 和 10.54499/CEECINST/00152/2018/CP1570/CT0006, 并且使用了项目 Advanced Computing Project 2023.14294.CPCA.A3 提供的计算资源, 平台为 Deucalion。W.C., H.C.W 和 M.A.L.M. 感谢中德学者交流计划在资助号 M-0362 下提供的资金支持。作者们感谢高斯超级计算中心 e.V. (www.gauss-centre.eu) 在项目 pn25co 下通过提供 GCS 超级计算机 SUPERMUC-NG (位于莱布尼茨超级计算中心, www.lrz.de) 的计算时间来资助这个项目。H.C.W 和 M.A.L.M. 感谢 NHR Centre PC2 提供的 Noctua 2 超级计算机的计算时间。

-
- [1] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, and Y. Ma, The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide, *J. Chem. Phys.* **140**, 174712 (2014).
- [2] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, and T. Cui, Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity, *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).
- [3] A. Drozdov, M. Erements, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [4] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. Ashcroft, and R. J. Hemley, Potential high- T_c superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6990 (2017).
- [5] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 107001 (2017).
- [6] A. Drozdov, P. Kong, V. Minkov, S. Besedin, M. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. Balakirev, D. Graf, V. Prakapenka, *et al.*, Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures, *Nature* **569**, 528 (2019).
- [7] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).

- [8] D. V. Semenov, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, M. Hanfland, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, K. S. Pervakov, I. S. Lyubutin, *et al.*, Superconductivity at 253 K in lanthanum – yttrium ternary hydrides, *Mater. Today* **48**, 18 (2021).
- [9] S. Chen, J. Guo, Y. Wang, X. Wu, W. Chen, X. Huang, and T. Cui, Synthesis and superconductivity in (La, Ca)H₁₀ under high pressure, *Phys. Rev. B* **109**, 224510 (2024).
- [10] S. Chen, Y. Qian, X. Huang, W. Chen, J. Guo, K. Zhang, J. Zhang, H. Yuan, and T. Cui, High-temperature superconductivity up to 223 K in the Al stabilized metastable hexagonal lanthanum superhydride, *Natl. Sci. Rev.* **11**, nwad107 (2023).
- [11] C. Satterthwaite and I. Toepke, Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 741 (1970).
- [12] C. Satterthwaite and D. Peterson, Preparation, electrical and superconducting properties of massive Th₄H₁₅, *J. Less-Common Met.* **26**, 361 (1972).
- [13] M. A. Kuzovnikov and M. Tkacz, High-pressure synthesis of novel polyhydrides of Zr and Hf with a Th₄H₁₅-type structure, *J. Phys. Chem. C* **123**, 30059 (2019).
- [14] H. Xie, W. Zhang, D. Duan, X. Huang, Y. Huang, H. Song, X. Feng, Y. Yao, C. J. Pickard, and T. Cui, Superconducting zirconium polyhydrides at moderate pressures, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 646 (2020).
- [15] H. Xie, Y. Yao, X. Feng, D. Duan, H. Song, Z. Zhang, S. Jiang, S. A. Redfern, V. Z. Kresin, C. J. Pickard, *et al.*, Hydrogen pentagraphenelike structure stabilized by hafnium: a high-temperature conventional superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 217001 (2020).
- [16] C. Wang, S. Liu, H. Jeon, S. Yi, Y. Bang, and J.-H. Cho, Effect of hole doping on superconductivity in compressed CeH₉ at high pressures, *Phys. Rev. B* **104**, L020504 (2021).
- [17] A. N. Rudenko, D. I. Badrtdinov, I. A. Abrikosov, and M. I. Katsnelson, Strong electron-phonon coupling and phonon-induced superconductivity in tetragonal C₃N₄ with hole doping, *Phys. Rev. B* **109**, 014502 (2024).
- [18] Y. Ge, F. Zhang, R. P. Dias, R. J. Hemley, and Y. Yao, Hole-doped room-temperature superconductivity in H₃S_{1-x}Z_x (Z = C, Si), *Mater. Today Phys.* **15**, 100330 (2020).
- [19] X. Liang, A. Bergara, L. Wang, B. Wen, Z. Zhao, X.-F. Zhou, J. He, G. Gao, and Y. Tian, Potential high- T_c superconductivity in CaYH₁₂ under pressure, *Phys. Rev. B* **99**, 100505 (2019).
- [20] S. Di Cataldo and L. Boeri, Metal borohydrides as ambient-pressure high- T_c superconductors, *Phys. Rev. B* **107**, L060501 (2023).
- [21] H.-B. Ding, R. Niu, S.-A. Li, Y.-M. Liu, X.-J. Chen, H.-Q. Lin, and G.-H. Zhong, Hydrogen-doped *c*-BN as a promising path to high-temperature superconductivity above 120 K at ambient pressure, *Adv. Sci.* **11**, 2408275 (2024).
- [22] Q. Chen, X. Yang, X. Yang, J. Chen, C. Shen, P. Zhang, Y. Li, Q. Tao, and Z.-A. Xu, Enhanced superconductivity in hole-doped Nb₂PdS₅, *Front. Phys.* **12**, 1 (2017).
- [23] Y. Song, J. Bi, Y. Nakamoto, K. Shimizu, H. Liu, B. Zou, G. Liu, H. Wang, and Y. Ma, Stoichiometric ternary superhydride LaBeH₈ as a new template for high-temperature superconductivity at 110 K under 80 GPa, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 266001 (2023).
- [24] X. Liu, L. Zhang, M. Wang, X. Huang, L. Liu, and Y. Jia, Realizing high- T_c ambient-pressure superconductivity in hole-doped hydride Mg(BH₄)₂, *Mater. Today Phys.* **40**, 101299 (2024).
- [25] P. B. Allen and R. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [26] W. L. McMillan, Transition temperature of strong-coupled superconductors, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [27] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [29] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [30] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [31] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [32] J. Schmidt, L. Pettersson, C. Verdozzi, S. Botti, and M. A. L. Marques, Crystal graph attention networks for the prediction of stable materials, *Sci. Adv.* **7**, eabi7948 (2021).
- [33] J. Schmidt, N. Hoffmann, H.-C. Wang, P. Borlido, P. J. Carrico, T. F. Cerqueira, S. Botti, and M. A.

- Marques, Machine-learning-assisted determination of the global zero-temperature phase diagram of materials, *Adv. Mater.* **35**, 2210788 (2023).
- [34] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* **1**, 011002 (2013).
- [35] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [36] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, *et al.*, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [37] M. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. Verstraete, D. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table, *Comput. Phys. Commun.* **226**, 39 (2018).