

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Высокотемпературная сверхпроводимость в гидридах

И.А. Троян, Д.В. Семенов, А.Г. Иванова, А.Г. Квашнин, Д. Джоу, А.В. Садаков, О.А. Соболевский, В.М. Пудалов, И.С. Любутин, А.Р. Оганов

За последние шесть лет (2015–2021 гг.) открыто множество сверхпроводящих гидридов с критическими температурами T_c до $+15^\circ\text{C}$, что на сегодня является рекордом. Сейчас уже можно сказать, что сложилась специальная область — гидридная сверхпроводимость при сверхвысоких давлениях. В большинстве своём свойства полигидридов хорошо описываются в рамках теории сильного электрон-фононного взаимодействия Мигдала–Элиашберга, особенно если учесть ангармонизм фононов. Исследованы изотопический эффект, воздействие магнитного поля (до 60–70 Тл) на критическую температуру и критический ток в образцах гидридов, зависимость T_c от давления и от степени легирования. Интересны расхождения теории и эксперимента — в частности, в областях стабильности соединений и в поведении верхних критических магнитных полей при низких температурах. Представлен ретроспективный анализ данных за 2015–2021 гг. и описаны перспективные направления будущих исследований в области гидридной сверхпроводимости.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, высокие давления, гидриды

PACS numbers: 74.25.–q, 74.70.–b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.039187>

Содержание

Памяти Нила Ашкрофта (1938–2021)

1. Введение (799).
 2. Классы полигидридов (801).
 3. Методы исследования полигидридов металлов (803).
 4. Техника эксперимента (804).
 5. Сверхпроводящие свойства полигидридов (805).
 6. Критика гидридной сверхпроводимости (808).
 7. Направления будущих исследований (810).
 8. Заключение (811).
- Список литературы (812).

1. Введение

Сверхпроводимость (СП) — свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при температуре ниже определённого значения T_c (критической температуры). Более чем 100-летняя история исследований этого явления пока ещё не раскрыла полностью инженерно-технический потенциал применений сверхпроводимости [1, 2], а микроскопические механизмы возникновения СП продолжают обсуждаться. Несмотря на огромный потенциальный эффект от использования сверхпроводников в различных областях техники и технологии, масштаб их реального практического применения пока ограничен из-за значительных затрат на охлаждение до температур, существенно меньших T_c , а также ввиду технических сложностей и высокой стоимости производства многослойных материалов многокомпонентного состава. После открытия соединения $\text{HgBa}_2\text{CaCuO}_{6+x}$ в 1993 г. ($T_c = 133\text{ K}$) [3, 4] поиски более высокотемпературных сверхпроводников при нормальном давлении, несмотря на огромные усилия, пока не дали новых результатов. Микроскопический механизм сверхпроводимости в купратах оказался также вызовом для теории: он до сих пор представляет собой нерешённую проблему, что затрудняет предсказательный поиск новых сверхпроводников с более высокими значениями T_c . Однако при высоких давлениях были предсказаны, а затем экспериментально получены новые сверхпроводники с рекордными значениями T_c , представляющие собой бинарные полигидриды с аномально высоким содержанием водорода: $\text{Im}3\text{m-H}_3\text{S}$ ($T_c = 203\text{ K}$) [5, 6] и LaH_{10} ($T_c = 250–260\text{ K}$) [7, 8]. Эти

И.А. Троян^(1,a), Д.В. Семенов⁽²⁾, А.Г. Иванова⁽¹⁾, А.Г. Квашнин^(2,b), Д. Джоу⁽²⁾, А.В. Садаков^(3,c), О.А. Соболевский⁽³⁾, В.М. Пудалов^(3,d), И.С. Любутин^(1,e), А.Р. Оганов^(2,f)

⁽¹⁾ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,

Федеральный научно-исследовательский центр
"Кристаллография и фотоника" РАН,
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Сколковский институт науки и технологий,

Инновационный центр "Сколково",
Большой бульвар 30, стр.1, 121205 Москва, Российская Федерация

⁽³⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽⁴⁾ Национальный исследовательский университет
"Высшая школа экономики",
Покровский бульвар 11, 109028 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(a) itrojan@mail.ru, ^(b) AGKvashnin@gmail.com,

^(c) sadakovav@lebedev.ru, ^(d) pudalov@lebedev.ru,

^(e) lyubutin@mail.ru, ^(f) A.Oganov@skoltech.ru

Статья поступила 12 мая 2021 г.

результаты важны не только ввиду достигнутых рекордных значений T_c , но и в связи с тем, что наглядно демонстрируют реальную осуществимость сверхпроводимости при температурах порядка комнатной и, возможно, указывают на недооценённый ранее потенциал механизма сверхпроводящего спаривания за счёт электрон-фононного взаимодействия. В классе гидридов поиск ещё более высокотемпературных сверхпроводящих соединений требует перехода к тройным и более сложным составам, что резко увеличивает разнообразие возможных соединений (комбинаций атомов), которые практически невозможно перебрать слепым экспериментальным поиском.

Недавний (2005–2015 гг.) прогресс компьютерного материаловедения и прогнозирования хода химических процессов при экстремальных давлениях в несколько десятков и сотен гигапаскалей изменил подходы к поиску новых сверхпроводников. Эволюционные алгоритмы в настоящее время достигли высокого уровня предсказательной точности в определении новых кристаллических структур неорганических соединений и требуют меньше затрат, чем "слепой" экспериментальный перебор. Одним из лучших методов предсказания термодинамически устойчивых соединений является алгоритм USPEX (УСПЕХ) [9–12]. С его помощью были достигнуты важные результаты в получении новых сверхтвёрдых материалов [13], первых высокотемпературных сверхпроводящих гидридов (H_3S [5, 14], Si_2H_6 [15, 16]), а также магнитных материалов и материалов для электроники. В случае синтезированных при высоком давлении полигидридов методы *ab initio* позволяют установить структуру водородной подрешётки, что невозможно сделать рентгеноструктурными методами. Результаты структурного поиска могут быть проверены измерением критической температуры сверхпроводимости гидридов, так как большие $T_c > 100$ –200 К обычно связаны с высокосимметричной подрешёткой водорода для достижения нужных параметров электрон-фононного взаимодействия.

После открытия в 2015 г. сверхпроводимости в гидриде серы H_3S [5] следующей вехой исследований стала экспериментальная работа 2018 г. З.М. Гебаля и др. [17], которым удалось синтезировать ранее предсказанный супергидрид LaH_{10} [18, 19] при давлении 175 ГПа. Примерно через год в только что найденном LaH_{10} была обнаружена сверхпроводимость при температуре 250 К [7], так что декагидрид лантана превзошёл по величине критической температуры и критического магнитного поля все соединения на основе купратов, найденные за предыдущие 33 года (с 1986 г.). Период времени между предсказанием и открытием нового рекордного сверхпроводника составил всего два года. Этот минимальный временной разрыв иллюстрирует прогресс (рис. 1а), достигнутый в области компьютерного материаловедения и экспериментальной техники при работе со сверхвысокими давлениями в камерах с алмазными наковальнями. Однако гидриды лантана до сих пор исследованы недостаточно хорошо. Экспериментально получены высшие гидриды LaH_{10} ($C2/m$, $R3m$, $Fm3m$, $P6_3/mmc$) и $P4/nmm-LaH_{11}$, а также $Pm3m-LaH_{12}$ (при давлении 167 ГПа); экспериментально наблюдалось множество сверхпроводящих переходов в низших полигидридах лантана LaH_x ($x < 10$) [20, 21].

За последние шесть лет (2015–2021 гг.) (рис. 1б) было синтезировано большое число различных супергидридов, как несверхпроводящих (например, FeH_5 [22, 23], магнитные гидриды неодима NdH_7 и NdH_9 [24], кубический и гексагональный гидриды празеодима PrH_9 [25]), так и сверхпроводящих (стабильные при рекордно низких давлениях гидриды урана UH_7 , UH_8 , UH_9 [26], полигидриды тория ThH_9 и ThH_{10} ($T_c = 161$ К [27]), гидриды церия CeH_9 и CeH_{10} ($T_c \sim 110$ К [28, 29]) и иттрия YH_6 и YH_9 ($T_c = 224$ К [30] и $T_c = 243$ К [31])). Большинство этих соединений вначале было предсказано теоретически, а затем получено экспериментально, что доказывает эффективность компьютерного поиска термодинамически стабильных соединений, основанного на методах теории функционала электронной плотности.

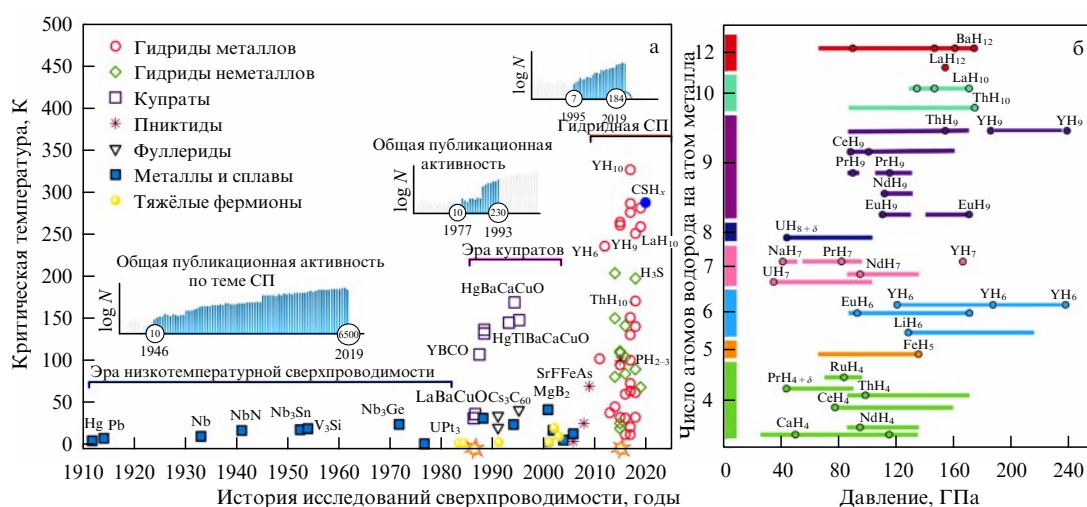


Рис. 1. (В цвете онлайн.) (а) Временная шкала открытия сверхпроводников и их критические температуры сверхпроводящих переходов. Красные кружки — гидриды металлов, зелёные ромбы — ковалентные гидриды неметаллов, звёздочки — железосодержащие пниктиды, полые квадраты — купратные соединения, закрашенные квадраты — низкотемпературные сверхпроводники, описываемые преимущественно теорией Бардина–Купера–Шриффера–Мигдала–Элиашберга, жёлтые кружки — системы с тяжёлыми фермионами, треугольники — фуллериды. Вставки показывают динамику роста числа публикаций по соответствующим темам в логарифмической шкале (по данным Semantic Scholar). (б) Области стабильности (в ГПа) и содержание водорода на 1 атом металла (до $x = 12$) в наиболее известных супергидридах, исследованных за 2015–2021 гг.

Поскольку возможности образования высокотемпературных сверхпроводников среди бинарных гидридов изучены уже достаточно полно, наиболее интенсивные исследования в области гидридной сверхпроводимости сейчас сосредоточены на тройных системах. Согласно результатам расчётов с использованием алгоритмов искусственного интеллекта, в частности нейронных сетей, тройные гидриды являются более перспективными с точки зрения как критической температуры, так и снижения давления синтеза [32–36]. Так, в 2020 г. было обнаружено, что смесь метана и гидрида серы H_2S при давлении в несколько гигапаскалей фотохимически образует молекулярное соединение, которое при дальнейшем сжатии превращается в уникальный материал, представляющий собой либо H_3S , легированный углеродом, либо органическое соединение CSH_x , демонстрирующее при давлении 270 ГПа резкое падение сопротивления, что, по мнению авторов [37], соответствует сверхпроводящему переходу при температуре 15°C .

Компьютерное моделирование супергидридов металлов показывает, что при давлениях до 200–300 ГПа (при более высоких давлениях экспериментальное изучение сверхпроводимости сейчас затруднительно) максимальные критические температуры сверхпроводимости достигаются в гидридах элементов 2-й и 3-й групп, таких как Ca, Sr, Sc, Y, La, Ac, Hf, Zr, Th, Ce, а также Mg, содержащих 6–10 атомов водорода на каждый атом металла. В настоящий момент этим набором элементов и их комбинациями в основном и ограничивается экспериментальная область поиска перспективных гидридных сверхпроводников [36]. Например, расчёты показывают, что в системе $\text{Li}-\text{Mg}-\text{H}$ может существовать клатратный гидрид $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ с T_c выше 400 К [32] (хотя он метастабилен и вряд ли будет получен экспериментально), для систем $\text{Ca}-\text{Y}-\text{H}$ и $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{H}$ предсказаны кубические гексагидриды $Pm\bar{3}m\text{-CaYH}_{12}$ и CaMgH_{12} с критическими температурами 240–260 К. Большие надежды возлагаются на тройные гидриды лантана – церия, лантана – тория, лантана – иттрия, а также лантан – бор-гидриды [38] и калий – бор-гидриды [39], которые, согласно прогнозам, должны демонстрировать исключительно высокую стабильность (давление стабилизации от 12 до 60 ГПа) и критические температуры сверхпроводимости выше 100 К, приближая нас к открытию нового класса водородсодержащих соединений, стабильных при нормальных условиях. Таким образом, перед исследователями открывается широкий фронт работ по синтезу и исследованию свойств тройных супергидридов. В настоящей статье мы попытаемся очертить контуры будущих исследований в этом направлении.

2. Классы полигидридов

Водород в гидридах может находиться в различной форме: молекулярной (LiH_6), ионной (KH) и атомарной (YH_6). По типу связи элемент – водород гидриды можно разделить на ковалентные (H_3S , SnH_4), ионные (AlH_3), металлические (LaH_{10}) и смешанные (BaH_{12} — молекулярный металл) [40–42]. Среди гидридов металлов может быть также выделен подкласс магнитных соединений. Например, магнитное упорядочение ожидается в гидридах неодима NdH_9 [24], европия EuH_9 [43], самария SmH_9 , а также во многих других гидридах лантаноидов. Одновременная реализация сверхпроводимости в под-

решётке водорода гексагональных (например, NdH_9) или слоистых (таких, как FeH_5) гидридов и антиферромагнитного упорядочивания в подрешётке металла в принципе может привести к возникновению ряда экзотических физических эффектов, характерных для купратов и железосодержащих пниктидов.

Интерес к молекулярным и смешанным супергидридам с высоким содержанием водорода (псевдотетрагональные SrH_{22} , BaH_{21-23} [44]) обусловлен сходством их водородной подрешётки со структурой и свойствами некоторых кристаллических модификаций чистого водорода (фазы II, IV, V). Однако образование этих супергидридов (или водорода, легированного 4–6 % Sr или Ba) наблюдается при значительно более низких давлениях (100–170 ГПа), чем требуется для получения соответствующих модификаций чистого водорода (350–500 ГПа). В молекулярных супергидридах стронция можно наблюдать явление постепенной металлизации и изменения оптической прозрачности при повышении давления от 90 до 160 ГПа [45], а в гидриде бария BaH_{12} [44] — возникновение сверхпроводимости и возрастание критической температуры, точно так же как это было предсказано и отчасти подтверждено экспериментально для полупроводящего и металлического водорода [46–49].

Свойства ионных и смешанных гидридов металлов, возможно, позволяют использовать их в качестве ионных проводников и электролитов для электрохимического синтеза гидридов при высоких давлениях, как это предложено в работе [50]. Действительно, расчёты показывают, что скорость диффузии водорода ($\sim 6 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [51]) при высоких давлениях в гидридах, в частности в $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$, может быть выше, чем в известных ионных проводниках. С другой стороны, столь высокая подвижность водорода делает весьма расплывчатым понятие о какой-то определённой структуре водородной подрешётки в некоторых полигидридах. Иными словами, водородная подрешётка может быть жидкой, тогда как подрешётка металла остаётся твёрдой.

Ковалентные гидриды представляют собой наиболее загадочный класс. Вследствие сильных взаимодействий элемент – водород возможно образование протяжённых полимерных цепей и различных органических функциональных групп. Наиболее хорошо изученной ковалентной системой является сера – углерод – водород. Недавние исследования сжатия CS_2 в алмазных камерах указывают на образование сложных разветвлённых полимеров с полупроводниковыми свойствами [52]. В системе $\text{H}-\text{S}$, изначально казавшейся достаточно простой [15], даже спустя пять лет после открытия сверхпроводимости в H_3S продолжают находить всё новые и новые гидриды [53], причём часто с очень сложной структурой, например H_6S_5 [54]. Наблюдение резкого падения сопротивления в гидриде серы – углерода CSH_x [37], интерпретируемого авторами как сверхпроводимость, привлекает всеобщее внимание и представляет собой ещё более сложную задачу с точки зрения установления структуры этого соединения.

Широкомасштабные теоретические исследования [56–59] в 2020–2021 гг. показали безуспешность стандартного подхода к поиску термодинамически стабильных фаз в системе $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ при давлениях до 300–350 ГПа. В свою очередь те, достаточно редкие, фазы, которые могли бы обеспечить комнатную температуру сверхпроводимости за счёт сильного электрон-фононного взаи-

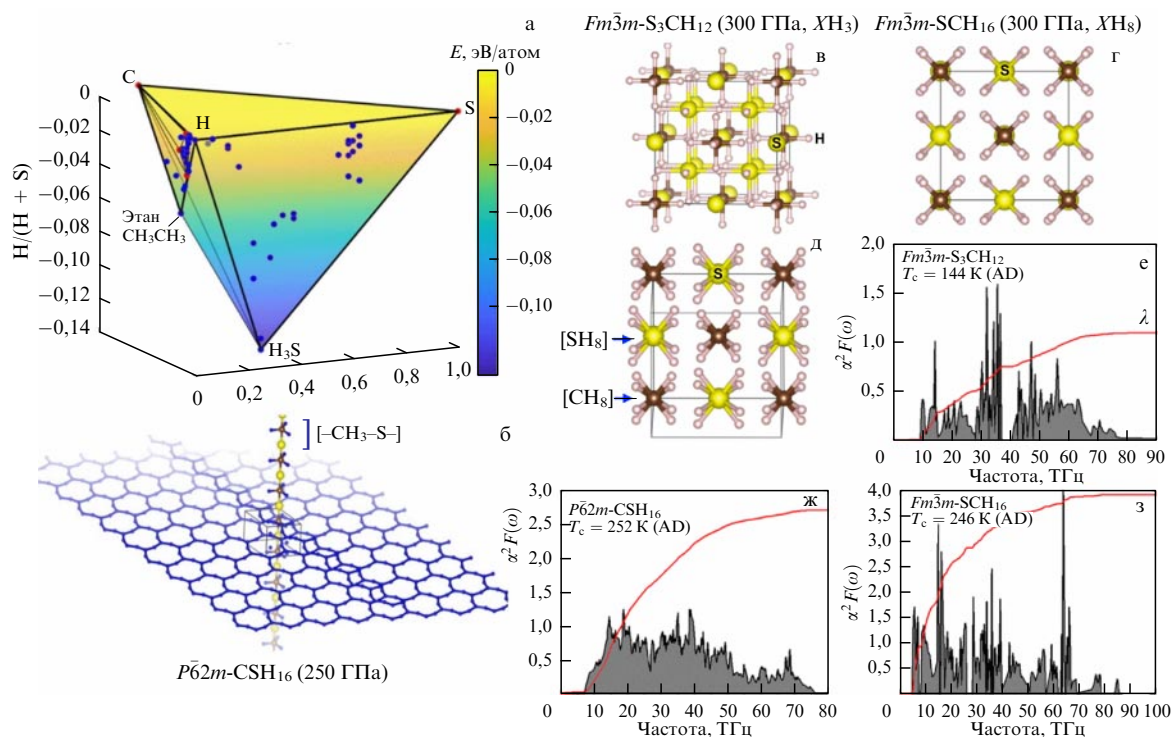


Рис. 2. (В цвете онлайн.) (а) Диаграмма термодинамической стабильности системы углерод–сера–водород при давлении 250 ГПа показывает отсутствие стабильных тройных соединений. (б–д) Структуры нестабильных тройных супергидридов С–S–Н, для которых теоретически возможна высокотемпературная сверхпроводимость. (е–з) Спектральные функции Элиашберга и температуры сверхпроводящего перехода T_c , рассчитанные с помощью формулы Аллена–Дайнса (AD) [55]. Красной кривой показан параметр электрон-фононного взаимодействия $\lambda(\omega)$.

модействия (например, $P\bar{6}2m-CSH_{16}$ (рис. 2) или гипотетическая $Pn\bar{3}m-CH_7$), оказываются существенно метастабильными и при нагреве должны разлагаться с образованием ранее исследованного $Im\bar{3}m-H_3S$. Практически все органические соединения являются метастабильными по отношению к распаду на простые молекулы (CO_2 , H_2O , N_2). Однако, находясь в локальных минимумах поверхности потенциальной энергии, они оказываются динамически стабильными, существуют в течение длительного времени и образуются по химическим реакциям с кинетическим контролем. Аналогичная ситуация может складываться и в результате фотохимического синтеза при высоких давлениях в системе С–S–Н. В связи с этим оказывается актуальным вопрос об изменении критерия отбора структур при эволюционном поиске не по минимальной энтальпии, а по другим параметрам, например по наилучшему согласию с экспериментальной рентгенограммой, по различным спектрам или параметрам электрон-фононного взаимодействия. Ясно, что для сопоставления с результатами расчётов необходимы воспроизводимые экспериментальные данные, полученные различными методами и в различных экспериментах. Это особенно актуально при наличии некоторых внутренних противоречий в экспериментальных данных (например, для системы С–S–Н, относительно которой в последнее время высказываются сомнения в том, что обнаруженный в ней эффект является сверхпроводимостью [58, 60, 61]).

Наконец, наиболее простым и в то же время одним из наиболее важных классов являются супергидриды металлов с атомарной подрешёткой водорода (рис. 3). Такие структуры представляют собой типичные металлы с поведением электрического сопротивления в нор-

мальном состоянии, описываемым формулой Блоха–Грюнайзена [62, 63]. При температурах ниже критической они проявляют свойства высокотемпературных сверхпроводников, обладают высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми, иногда вблизи последнего имеется даже сингулярность ван Хова [64–66]. Как мы показали ранее [36], в этом классе соединений существует определённое оптимальное для достижения наиболее высокой критической температуры количество атомов водорода, приходящихся на один атом металла: в гидриде XH_n должно быть $n = 6–10$, что формально соответствует переносу $\sim 0,33$ электрона на атом водорода [19]. Такие гидриды образуются при высоких давлениях в реакциях d^0-d^2 -металлов с водородом и обычно имеют кубические и гексагональные плотноупакованные структуры. Недавно мы установили [36], что с термодинамической точки зрения этим структурам часто выгоднее быть немного искажёнными, что, однако, сложно обнаружить современными экспериментальными методами. При снижении давления вначале наблюдаются всё большие отклонения от идеальной плотноупакованной структуры, критическая температура плавно снижается, а затем происходят потеря части водорода, изменение состава и симметрии решётки и резкое падение T_c . Таким образом, зависимость $T_c(P)$ обычно [5, 7] имеет форму колокола или несимметричной параболы: T_c убывает по обе стороны от максимума как при повышении (уменьшение константы электрон-фононного взаимодействия λ из-за "закалки" фононных мод), так и при снижении давления (искажение решётки и разложение соединения).

Образуемые f-элементами (Pr, Nd, Sm, U, Pu, Am и т.д.) высокосимметричные супергидриды (например, PrH_9 [25], EuH_9 [43], NdH_9 [24], UH_7 [26, 67]) не обладают

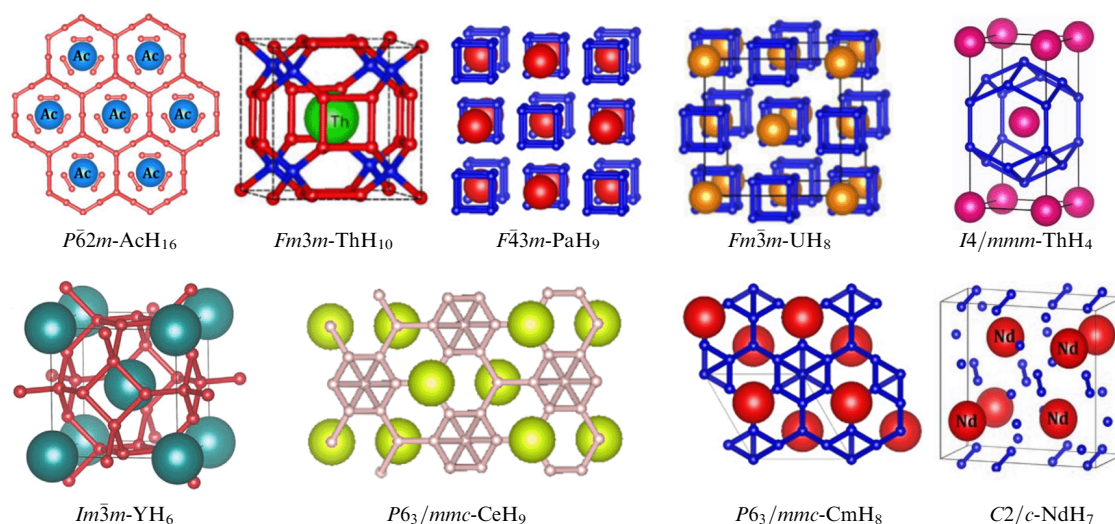


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Структурные мотивы супергидридов металлов с атомной подрешёткой водорода на примере соединений актиноидов и лантаноидов. При высоких давлениях преобладают гексагональные и кубические плотнейшие упаковки тяжёлых атомов.

выраженными сверхпроводящими свойствами из-за явления рассеяния куперовских пар с переворотом спина на парамагнитных центрах [68]. Более того, небольшие добавки эффективно подавляют сверхпроводимость [45] в гидридах $d^0 - d^2$ -элементов (LaH_{10} , YH_6), при этом почти не меняя их кристаллическую структуру, что может быть использовано для исследования магнитной фазовой диаграммы супергидридов в широкой области температур вплоть до самых низких. Для понимания механизма сверхпроводимости в гидридах важно, что небольшие примеси немагнитных элементов (таких, как C, B, N, Al) практически не влияют на критическую температуру гидридов, тогда как введение парамагнитных центров (например, Nd) резко уменьшает T_c .

3. Методы исследования полигидридов металлов

Основным методом выяснения структуры гидридов остаётся рентгенофазовый анализ материалов в алмазных ячейках высокого давления с использованием синхротронного излучения [69]. Техника фокусировки синхротронного излучения сейчас достигла субмикрометрового разрешения, что позволяет исследовать образцы размером в несколько микрометров или даже в несколько сотен нанометров, зажатые между алмазными наковальнями [70]. Всё более популярным становится метод монокристаллической дифракции [71, 72] при мегабарных давлениях. Этот метод, требующий использования алмазных наковален специальной формы с широкой апертурой ($70 - 80^\circ$), применим в том случае, когда в серии циклов лазерного "отжига" образцов гидридов удаётся вырастить микрокристаллы достаточно большого размера ($0,25 - 2$ мкм). Несмотря на то что интенсивное рентгеновское излучение опасно для алмазных ячеек при давлении выше 200 ГПа ввиду риска растрескивания наковален [73], другие инструментальные методы не могут дать сравнимого по ценности объёма информации.

Дифракция рентгеновского излучения (рис. 4б, д) даёт возможность определить содержание водорода косвенным методом, используя уравнение состояния вещества, исследованное в некотором диапазоне давлений, и сле-

датель предположения о структуре водородной подрешётки, для чего проводится сопоставление с наиболее термодинамически выгодными структурами, найденными эволюционными алгоритмами, основанными на расчётах в рамках теории функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT). Надо отметить лёгкость и точность расчёта дифракционных спектров по известной кристаллической структуре, тогда как расчёты критической температуры сверхпроводимости, спектров комбинационного рассеяния (рамановских спектров) или отражательной способности образцов являются трудоёмкими и сильно зависят от технических параметров расчёта, таких как используемые псевдопотенциалы атомов. Последние больше подходят для подтверждения предполагаемой структуры, но не для её поиска с "чистого листа".

Основными методами исследования физических свойств гидридов при давлениях выше 250–300 ГПа являются оптические: рамановская и инфракрасная спектроскопия полупроводниковых фаз, оптическое отражение, а также измерения электротранспортных свойств в магнитных полях. Указанные методы, успешно развитые для исследования металлизации водорода [46–49], дают, однако, ограниченное количество информации и требуют проведения трудоёмких расчётов. В последнее время делаются попытки сопоставления детектируемых в некоторых случаях рамановских сигналов от образцов в алмазных ячейках с ожидаемыми спектрами металлических супергидридов [74]. Это достаточно рискованное дело, так как для металлов речь идёт о сложных расчётах резонансных рамановских спектров, а диэлектрические микропримеси и наноплёнки оксидов, гидроксидов и др., органических смол, используемых в конструкции алмазных ячеек, дают сопоставимый с рамановским или более сильный отклик, чем ожидаемый сигнал от металлических гидридов. На сегодняшний день нет опубликованных систематических исследований соответствия рамановских спектров и результатов рентгеновской дифракции для металлических гидридов при высоких давлениях.

Спектроскопия отражения/пропускания в инфракрасной и видимой областях позволяет определить величину запрещённой зоны соединений, величину и зависимость

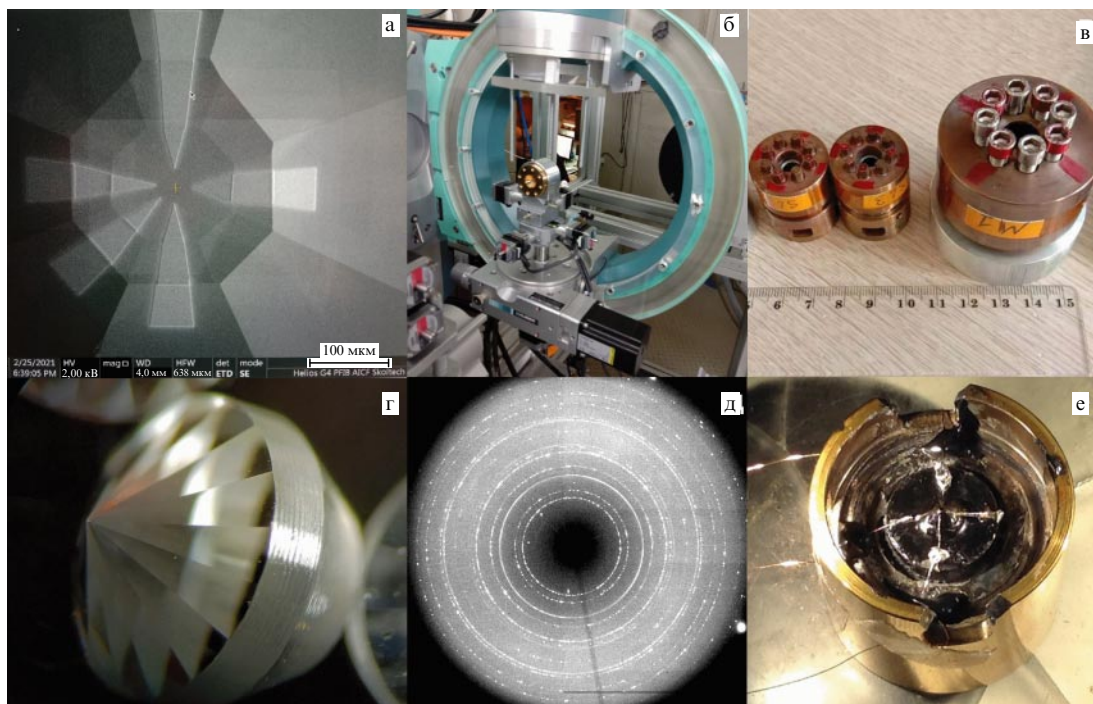


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Элементы алмазных камер высокого давления и техники эксперимента. (а) Система с пятью платиновыми электродами, нанесёнными фокусированным ионным пучком на поверхность алмазной наковальни, для электрических измерений. (б) Камера высокого давления, установленная на гониометре для синхротронной съёмки (Курчатовский источник синхротронного излучения). (в) Бронзовые камеры высокого давления различного типа и размера. (г) Алмазная наковальня с коническим основанием, изготовленная в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении "Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов" (ТИСНУМ). (д) Картина рентгеновской дифракции супергидрида тория ThH_{10} , полученная на станции ID27 Европейского центра синхротронных исследований в Гренобле. (е) Открытая камера высокого давления с четырёхэлектродной системой и медными проводами для исследования электротранспортных характеристик гидридов.

от температуры ширины сверхпроводящей щели, сопоставить рассчитанную электронную зонную структуру с экспериментальными данными [48, 75, 76]. Важными требованиями для реализации этих методов являются чистота алмазов, малое содержание в них азота, дефектов и примесей, низкая люминесценция. Все эти требования выполняются для синтетических алмазов, произведённых методами НРТ (High Temperature–High Pressures) и CVD (Chemical Vapor Deposition). Для уменьшения поглощения алмазные наковальни могут быть частично просверлены [77].

Исследование электротранспортных характеристик (рис. 4а, е) позволяет выяснить тип проводимости гидрида, величины критических параметров сверхпроводящего состояния, таких как критическая температура (T_c), критическая плотность электрического тока (J_c), верхнее критическое магнитное поле (B_{c2}) и электрическое сопротивление в нормальном состоянии. В ряде случаев, используя формулу Блоха–Грюнайзена, можно оценить температуру Дебая [78, 79]. По сжимаемости $V^{-1}dV/dP$, вычисляемой на основе экспериментальных данных из уравнения состояния, можно также получить некоторые механические параметры и с помощью теоретических моделей прийти к оценкам температуры Дебая.

Полигидриды можно рассматривать как интерметаллиды, образованные металлами и металлическим водородом. Одним из эффективных подходов к поиску их структур является сопоставление с известными структурами бинарных интерметаллидов, образованных атомами с сильно различающимися радиусами. Такой подход успешно применён в теоретическом исследовании

клатратного $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ (предсказанная T_c до 473 К [32]) и при экспериментальном обнаружении Eu_8H_{46} [43] и Ba_8H_{46} [80], имеющих большое число прототипов, таких как $\text{Ba}_4\text{Si}_{23}$, $\text{Ba}_4\text{Ge}_{23}$, $\text{Cs}_4\text{Sn}_{23}$ и т.д.

Интересен полностью математический подход к исследованию структур неорганических соединений под давлением, предложенный Р. Косоджи с коллегами [81, 82], изучавшими вопрос о плотнейшей упаковке шаров различного радиуса в трёхмерном евклидовом пространстве. Известно, что при высоком давлении плотность упаковки атомов играет одну из решающих ролей в стабилизации химических соединений. Для упаковок с двумя и тремя типами шаров (например, для двух типов, А и В) авторами [81, 82] найдено, что при большом отношении радиусов r_A/r_B наиболее оптимальным образом пространство заполняется клатратными структурами при соотношениях парциальных концентраций $[A]:[B] = 1:12$, $1:10$, $1:9$ и $1:6$. Полигидриды многих элементов действительно имеют такие стехиометрии. К сожалению, точное отношение эффективных радиусов атомов водорода и гидридообразующего элемента само зависит как от давления, так и от зарядов на атомах, что не позволяет непосредственно применять результаты этих работ. Тем не менее они служат математическим обоснованием образования полигидридов при высоком давлении.

4. Техника эксперимента

В 1959 г. алмазные наковальни впервые были применены для создания сверхвысоких давлений в специальных камерах [83]. Использование алмаза, оптически прозрач-

ного (диапазон длин волн до 220 нм, запрещённая зона 5,5 эВ) и самого твёрдого из известных материалов, открыло широкие возможности как для повышения диапазона исследуемых давлений, так и для применения оптических и рентгеноструктурных методов исследования вещества. Существенным усовершенствованием алмазной наковальни стало добавление в 1978 г. серии скосов в окрестности рабочей площадки алмаза, сглаживающих её форму [84]. Это усовершенствование позволило систематически достигать давлений 100–200 ГПа и проводить рутинные эксперименты со многими материалами. В частности, множество работ в 1970–2000 гг. было посвящено изучению поведения чистых элементов под давлением. С точки зрения сверхпроводимости, проведённые исследования выявили примерно 22 элемента, переходящих в сверхпроводящее состояние под давлением, в дополнение к известным ранее элементам в количестве 31, сверхпроводящим при нормальном давлении [85]. Эти открытия привели к пониманию того факта, что повышение давления, вообще говоря, способствует проявлению и усилению сверхпроводящих свойств, критические температуры при сжатии нередко увеличиваются, а поведение функции $T_c(P)$ является нелинейным и часто дарит сюрпризы (например, в NbTi [86]).

Конструкция алмазных ячеек включает в себя:

1) гasketу (прокладку), которая располагается между алмазными наковальнями (с-BN, MgO, CaF₂, Re, W, Al, Be, ...). Обычно это керамическая или металлическая пластина с отверстием (рабочим объёмом, в котором размещается исследуемый образец). Она же служит стенками рабочего объёма камеры, где создаётся высокое давление;

2) среду, передающую давление к образцу (H₂, Ar, Ne, He, органические жидкости, аминокборан NH₃BH₃ и т.д.);

3) датчик давления (люминесценция рубина, рентгеновская дифракция от золота или платины). Давление также может быть оценено по краю рамановского сигнала алмаза;

4) изолирующий слой (Al₂O₃, 5–100 нм), нанесённый на алмазные наковальни для их защиты от агрессивных сред (водород, гелий, фтор, ...) и для теплоизоляции образца;

5) электродную систему, как правило многослойную, используемую для подведения и снятия электрического сигнала с образца (Au, Mo, Au/Ta, В-легированный алмаз, ...). Для формирования миниатюрных электродов используется литография, фокусированный ионный пучок, магнетронное напыление или осаждение из газовой фазы (Physical Vapor Deposition, PVD);

6) алмазные наковальни (как правило, синтетические алмазы (рис. 4г)), форма и размер юлеты (рабочей площадки) которых в основном определяют максимальное давление, развиваемое в алмазной камере. Специальные формы алмазных наковален позволяют создавать давление до 1000 ГПа на площадке в несколько микрометров [87]. Для улучшения характеристик поверхность юлеты алмазных наковален может быть изменена с использованием травления фокусированным ионным пучком (Xe Focused Ion Beam (FIB)). Поскольку из-за эффектов заклинивания при достижении давления 70–80 ГПа алмазные наковальни не могут быть разгружены без частичного растрескивания, эксперименты с давлением выше 1 Мбар (100 ГПа) практически всегда требуют их замены или перешлифовки;

7) посадочные основания (ситы — от англ. seats) для алмазных наковален, которые с минимальной деформацией передают и распределяют усилие от камеры на наковальни. Как правило, ситы изготавливаются из карбида вольфрама и нитрида бора. Наилучшими характеристиками обладают ситы с коническим посадочным местом под наковальни [88];

8) собственно цилиндр и поршень алмазной камеры, изготовленные из бериллиевой или титановой бронзы либо из специальной немагнитной стали, а также винты и пружины для создания и плавной передачи усилия (рис. 4в, е). Материал для ячеек должен быть одновременно максимально твёрдым, немагнитным и имеющим минимальное тепловое расширение. Подходящими сплавами являются бериллиевая и титановые бронзы, сплавы NiCrAl, которые, однако, весьма сложны для фрезерования и токарной обработки.

Самым важным этапом в процессе получения супергидридов является синтез в условиях лазерного нагрева. Авторы настоящей статьи в качестве источника водорода систематически используют твёрдый комплекс аммиака с гидридом бора NH₃BH₃ (аминоборан, АВ) [89–91], который разлагается на водород и аморфный полимер [NBH_x]_n при температуре выше 200–250 °С [92, 93]. В принципе синтез гидридов можно проводить при достаточно низкой температуре, 250–400 °С, хотя более распространённым является нагрев до 1000–1500 °С, так как при этом образец нагревается и насыщается водородом более равномерно. Нагрев лазером металлической мишени ускоряет её реакцию с водородом с образованием гидроксида, стабильного при данных температуре и давлении. Важно, чтобы образец был подвешен между наковальнями без касания их. Для этого создаётся структура типа "сэндвич", АВ/образец/АВ или АВ/образец/электроды. Дело в том, что алмаз обладает крайне высокой теплопроводностью, и если образец оказывается прижатым к одной из наковален, то его эффективный лазерный нагрев становится невозможным.

5. Сверхпроводящие свойства полигидридов

Высокотемпературная сверхпроводимость в различных гидридах под давлением, существование которой предсказал Нил Ашкрофт [94], затем была теоретически изучена с использованием методов DFT и экспериментально обнаружена во множестве соединений. На сегодняшний день более 90–95 % работ, посвящённых гидридам, — это по-прежнему теоретические исследования. Важно отметить, что практически во всех случаях расчёты из первых принципов приводили к завышенной оценке критической температуры сверхпроводимости (табл. 1) из-за неучёта ангармонизма колебаний подрешётки водорода, а также из-за возможного увеличения эффективного кулоновского псевдопотенциала μ^* до 0,2 (обычно в расчётах принимается $\mu^* = 0,1–0,15$).

Сверхпроводящие свойства металлических и ковалентных гидридов различаются в ряде аспектов. Одной из особенностей ковалентных гидридов является нелинейная зависимость электрического сопротивления в нормальном состоянии от температуры, наблюдаемая как для H₃S [5], так и для CSH_x [37]. Это не позволяет даже приблизительно оценить температуру Дебая, используя электрическое сопротивление в нормальном состоянии и формулу Блоха–Грюнайзена [78, 109]. Другой осо-

Таблица 1. Наивысшие критические температуры некоторых гидридных сверхпроводников, полученные экспериментально и теоретически* в гармоническом приближении (при $\mu^* = 0,1$)

Соединение	Экспериментальное давление, ГПа	Расчётная T_c , К	Найденная T_c , К
$Im\bar{3}m-H_3S$	150	200 [15]	203 [5]
$Fm\bar{3}m-LaH_{10}$	160	286 [18, 95]	250 [7]
$P6_3/mmc-YH_9$	200	253 [19]	243 [31]
$Im\bar{3}m-YH_6$	170	270 [96]	224 [30]
$Fm\bar{3}m-ThH_{10}$	170	160–193 [27, 97]	161 [27]
$P6_3/mmc-UH_7$	70	46 [26]	8 [45]
$F\bar{4}3m-PrH_9$	150	56 [36]	6 [25]
$P6_3/mmc-CeH_9$	110	117 [28, 29]	~ 90 [98]
$Fm\bar{3}m-CeH_{10}$	100	168 [99]	~ 115 [98]
$c-SnH_x$	190	81–97 [100]	76 [101]
PdH_x	200	~ 100 [102]	100 [103]
$Pm\bar{3}n-AlH_3$	110	> 24 [104, 105]	< 4 [105, 106]
$Im\bar{3}m-CaH_6$	170	220–235 [107]	215 [108]

* Приведённые теоретические значения T_c были получены до публикации экспериментальных работ. Сравнение здесь носит иллюстративный характер, так как сложно найти данные, относящиеся к одному и тому же давлению.

Таблица 2. Сравнение параметров сверхпроводящего состояния гидридов в гармоническом (h) и ангармоническом (ah) приближении*

Соединение (давление, ГПа)	λ^h	λ^{ah}	ω_{log}^h , К	ω_{log}^{ah} , К	T_c^h , К	T_c^{ah} , К	T_c^{exp} , К
$Im\bar{3}m-H_3S$ (200) [111]	2,64	1,84	1049	1078	250	194	190
$Fm\bar{3}m-LaH_{10}$ (214) [112]	3,42	2,06	851	1340	249	238	245
$Im\bar{3}m-YH_6$ (165) [30]	2,24	1,71	929	1333	272	247	224
$Pm\bar{3}n-AlH_3$ (110) [106]	0,95	0,52	485	1050	31	15	< 4
$PdH(0)$ [113]	1,55	0,4	205	405	47	5	9

* Таблица иллюстрирует важность учёта ангармонизма при исследовании гидридов.

бенностью ковалентных гидридов являются относительно низкие верхние критические магнитные поля H_{c2} . Так, для предполагаемого комнатного сверхпроводника CSH_x с $T_c = 13–15^\circ C$ экстраполированное значение $B_{c2}(0) \sim 70$ Тл [37], тогда как у более "слабых" сверхпроводников, LaH_{10} , YH_6 и YH_9 с $T_c < 250$ К, оно превышает 100–120 Тл. Для сравнения, большие значения $B_{c2}(0)$ — до 300 Тл (экстраполяция) — могут быть достигнуты лишь в некоторых железосодержащих пниктидах, например в $NdFeAsO_{0,82}F_{0,18}$ ($T_c = 49$ К) [110].

Работы групп И. Эрреа и А. Бергары [106, 111–113] привели к пониманию большого вклада ангармонизма колебаний водородной подрешётки в термодинамическую стабильность и сверхпроводимость полигидридов и в меньшей степени полидейтеридов. Используя метод стохастического самосогласованного гармонического приближения (Stochastic Self-Consistent Harmonic Approximation, SSCHA), авторы [106, 111–113] смогли найти ответы на множество вопросов, включая вопрос о том, почему T_c дейтерида палладия PdD выше, чем T_c соответствующего гидрида PdH, и вопрос о неожиданной стабильности декагидрида LaH_{10} , который в гармоническом приближении должен распадаться при давлениях ниже 210 ГПа, тогда как в эксперименте он существует при понижении давления до 140–145 ГПа. Анализ ангармонических поправок показывает, что во многих случаях критическая температура для гидридов уменьшается на 20–25 К, коэффициент электрон-фононного взаимодействия снижается на 20–25 % (за счёт "закалки" мягких фононных мод), а логарифмическая частота увеличивается на 40–50 % (300–350 К) по сравнению с аналогичными характеристиками в гармоническом при-

ближении (табл. 2). Такое уменьшение T_c оказывается критическим для низкотемпературных сверхпроводников (например, AlH_3 [105]), в которых ангармонические эффекты практически подавляют СП.

Основным недостатком метода SSCHA является трудоёмкость вычислений. Расчёт ангармонической функции Элиашберга для одного соединения может занимать до нескольких месяцев. В ряде недавних работ был реализован другой подход к учёту ангармонических поправок, основанный на использовании машинно-обучаемых потенциалов и молекулярной динамики суперъядер полигидридов, содержащих ~ 1000 атомов [43, 114–118]. Этот подход позволяет рассчитывать ангармонические спектральные плотности фононных состояний при любой заданной температуре за несколько дней и, таким образом, корректировать фазовую диаграмму соединений, фононный спектр и высокочастотную часть спектральной функции Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$.

В теории Мигдала–Элиашберга [119, 120] имеется один неопределённый параметр, отвечающий за эффективное кулоновское взаимодействие, — так называемый кулоновский псевдопотенциал μ^* , обычно принимающий значения 0,1–0,15. В связи с тем что часто даже ангармонические эффекты оказываются недостаточными для объяснения завышения T_c в теоретических расчётах, в ряде работ [30, 121, 122] было сделано предположение, что μ^* в гидридах под давлением может принимать существенно более высокие значения: 0,2–0,5. Величина μ^* существенно влияет на критическую температуру и другие параметры сверхпроводника, поэтому корректное вычисление этого параметра является достаточно важным. На сегодняшний день самым распространён-

Таблица 3. Сравнение результатов расчёта критической температуры в рамках теории DFT для сверхпроводимости (SCDFT) и эксперимента

Соединение (давление, ГПа)	T_c , К (LM 2005)*	T_c , К (SPG 2020)	T_c^{exp} , К
$Im\bar{3}m$ -H ₃ S (200) [128]	180	—	190
$Im\bar{3}m$ -YH ₆ (165) [30]	156	181	224
$P6_3/mmc$ -YH ₉ (200) [31, 45]	179	246	243
$Fm\bar{3}m$ -LaH ₁₀ (214) [112]	210	—	245
$P6/mmm$ -LaH ₁₆ (200) [121]	156	—	241**

* LM 2005 — обменно-корреляционный функционал, разработанный в [123].
 ** Гармоническое приближение, стандартный расчёт с использованием уравнений Элиашберга.

ным методом учёта влияния кулоновского взаимодействия на сверхпроводимость является так называемый метод DFT для сверхпроводящих соединений (Superconducting Density Functional Theory, SCDFT), основанный на решении уравнений Кона–Шема для параметра порядка [123, 124]. Успешно применённый для многих сверхпроводников (Nb [125], MgB₂ [126], V₃Si [127], H₃S [128]), этот метод, тем не менее, даёт заниженные величины T_c (и тем самым — завышенные для μ^*) для многих супергидридов, например YH₆ [30], YH₉ [45], LaH₁₆ [121]. Определённый прогресс связан с недавним внедрением нового обменно-корреляционного функционала SPG 2020 [127], который даёт лучшее приближение к экспериментальным значениям (табл. 3). Но только систематическое применение полностью анизотропного метода SCDFT и сравнение результатов расчётов с экспериментальными величинами T_c^{exp} может дать нам в будущем понимание того, какие же действительно значения может принимать кулоновский псевдопотенциал в гидридах при высоком давлении.

Причина ещё одной важной поправки к температуре сверхпроводящего перехода — анизотропия сверхпроводящей щели. В большинстве ранних работ 2010–2018 гг. уравнения Мигдала–Элиашберга решались в изотропном приближении, без учёта ангармонизма, и с эмпирическими значениями $\mu^* = 0,1–0,15$. Однако уже в 2015 г. было обнаружено, что учёт анизотропии поверхности Ферми, электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействия в энергетическом пространстве во многих гидридах приводит к повышению температуры СП-перехода на $\sim 20–30$ К [96, 128–130] по сравнению с T_c в изотропном приближении. Показано, что $Fm\bar{3}m$ -YH₁₀ демонстрирует существенную анизотропию щели с вариацией $\Delta \pm 5$ мэВ, а $Im\bar{3}m$ -YH₆ имеет даже две сверхпроводящие щели: 32 и 50 мэВ [96]. В более поздней работе Ванга и др. [130] было найдено, что и $Fm\bar{3}m$ -LaH₁₀ имеет существенно анизотропную основную сверхпроводящую щель, 46 ± 5 мэВ, и небольшую дополнительную щель $\Delta_2 \approx 6,2$ мэВ. В настоящее время считается, что анизотропия электрон-фононного взаимодействия должна учитываться во всех случаях независимо от строения супергидрида. Для многих гидридов решение анизотропных уравнений Мигдала–Элиашберга добавляет около 20–30 К к T_c , найденной в рамках изотропной теории.

Важной особенностью сверхпроводимости является наличие критической плотности протекающего электрического тока J_c . Как впервые было показано нами в работах [27, 30, 118], экстраполированная критическая плотность тока $J_c(0)$ достигает в гидридах очень больших величин — от 10 до 100 кА мм⁻², сопоставимых с критической плотностью тока для всех известных на

сегодня типов сверхпроводников или превосходящих её. При оценке критической плотности тока надо обратить внимание на форму и толщину образца, помещённого между алмазными наковальнями. Толщина образца не превышает расстояния между рабочими поверхностями алмаза, определяемого по интерференции видимого света. При давлениях выше 100 ГПа расстояние между наковальнями порядка 1 мкм при диаметре образца около 20–40 мкм и протекающем токе в несколько ампер при температуре жидкого гелия. Дополнительный учёт возможного лабиринтного характера протекания тока может быть проведён исходя из теоретических расчётов сопротивления гидридов в нормальном состоянии с использованием программного пакета EPW [131–133]. Расчёты показывают, что благодаря сильному электрон-фононному взаимодействию удельное электрическое сопротивление гидридов является весьма высоким — находится на уровне сопротивления таких материалов, как ртуть, константан и нихром. Используя для оценки формулу ван дер Пау [134, 135], можно получить эффективную толщину образцов гидридов YH₆ или LaYH₂₀ в 0,5–0,75 мкм, что ещё больше увеличивает оценку критической плотности тока в супергидридах.

Исследования гидридов в последние годы всё больше смещаются в область тройных систем, таких как C–S–H [53, 136] и Y–Pd–H [74], в связи с чем следует сказать несколько слов о сверхпроводимости в тройных системах. Как недавно показано авторами [118] для системы La–Y–H, при синтезе гидрида из сплава La–Y оба атома оказываются случайно распределёнными по общим позициям в металлической подрешётке. В спектре рентгеновской дифракции наблюдается набор линий, характерных для чистого бинарного гидрида одного из компонентов (например, LaH₁₀) с изменённым объёмом подрешётки, и никаких дополнительных линий от подрешётки второго компонента сплава не обнаруживается. Вследствие этого разупорядочения ширина сверхпроводящего перехода соединений существенно увеличивается — до нескольких десятков градусов (10–50 К). Такое уширение — ожидаемый эффект для всех сложных систем с большим числом атомов, который в будущем сузит область возможных применений многокомпонентных гидридных сверхпроводников.

В таблице 4 показана воспроизводимость результатов измерений температуры резистивных (и иногда — магнитных) сверхпроводящих переходов для различных гидридов. Эти эксперименты были выполнены с использованием различных исходных материалов, содержащих различные примеси. Загрузка ячеек проводилась в инертной атмосфере и атмосфере воздуха, а источником водорода являлись как аминоборан, так и газообразный водород. Разными авторами использовалось различное

Таблица 4. Воспроизводимость результатов экспериментальных измерений разными научными группами температуры сверхпроводящего перехода по падению электрического сопротивления (в ряде случаев — по скачку магнитной восприимчивости)

Соединение	Максимальная экспериментальная T_c , К	Научная группа
$Im\bar{3}m-H_3S$	204	Майнц (А. Дроздов, ..., М. Еремец) [5] Осака (М. Инага, ..., К. Симизи) [138] Цзилинский университет (К. Хуанг и др.) [139]
	190	
	183	
$Fm\bar{3}m-LaH_{10}$	260	Иллинойс (М. Сомаязулу, ..., Р. Дж. Хемли) [8] Майнц (А. Дроздов, ..., М. Еремец) [7] Пекин (Ф. Хонг и др., ИФ КАН*) [140] Цзилинский университет (В. Чен, ..., К. Хуанг)
	250	
	250	
	245	
$Im\bar{3}m-YH_6$	224	Москва (И. Троян и др.) [30] Майнц (П. Конг, ..., М. Еремец) [31] Цзилинский университет (В. Чен, ..., К. Хуанг)
	227	
	211	
$c-SnH_4$	75	Пекин (Ф. Хонг и др., ИФ КАН) [101] Москва (И. Троян)
	71	
$P6_3/mmc-YH_9$	243	Майнц (П. Конг, ..., М. Еремец) [31] Москва (И. Троян, Д. Семенов и др.) Бристоль (Дж. Буот и др.) [141]
	237	
	230	
$Im\bar{3}m-CaH_6$	215	Цзилинский университет (Л. Ма, ..., Й.М. Ма) [108] Пекин (Ц.В. Ли и др., ИФ КАН) [142]
	195–210	

* Институт физики Китайской академии наук.

оборудование для лазерного нагрева (и даже синтеза посредством длительного выдерживания образцов в атмосфере водорода), различные криостаты и термометры и т.д. Резистивные переходы в гидридах воспроизводятся с хорошей точностью, 10–15 К (~ 5%). Одновременно эти результаты делают маловероятными идеи о том, что незначительные примеси углерода, бора, азота в узких концентрационных пределах способны резко увеличивать критические температуры сверхпроводимости в гидридах посредством их легирования [56, 57]. Незначительное влияние немагнитных примесей на сверхпроводимость может быть изучено непосредственно, и такое исследование было выполнено, например, в группе В. Чена, К. Хуанга и Т. Цуя [137] для легированного углеродом LaH_{10}/C или алюминием LaH_{10}/Al , показавших, что T_c в этом случае уменьшается лишь на ~ 5–10 К.

6. Критика гидридной сверхпроводимости

После открытия большого числа сверхпроводящих гидридов (H_3S , LaH_{10} , ThH_{10} , YH_6 , YH_9 и CSH_x) эта область исследований привлекла внимание специалистов более общего профиля. Дж.Э. Хирш, Ф. Марсильо, М. Доган и М.Л. Козн [79, 143–146] высказали определённые сомнения в существовании сверхпроводимости в гидридах и в том, что она может быть описана в рамках электрон-фононного механизма спаривания. Основные аргументы авторов указанных работ относятся к малой ширине сверхпроводящих переходов в гидридах, недостаточно большому уширению СП-переходов в приложенном магнитном поле, а также отсутствию чётких доказательств наличия диамагнитного экранирования и эффекта Мейснера–Оксенфельда [147] для гидридов. Последнее неудивительно ввиду весьма ограниченного спектроскопическими и рентгено-дифракционными методами набора доступных на сегодня инструменталь-

ных техник исследования микроскопических образцов при сверхвысоком давлении.

Сравнительно хорошо разработанной оказалась техника напыления электродов и проведения электрических измерений в алмазных ячейках. Чувствительность детектирования сверхпроводящего перехода четырёхконтактным методом ван дер Пау [134, 135] пропорциональна L/S [m^{-1}], где L — характерный размер (диаметр) образца, S — средняя площадь поперечного сечения, тогда как изменение магнитного поля в окрестности образца пропорционально его объёму LS [m^3]. Поэтому резистивные измерения хорошо приспособлены для миниатюризации, а магнитные измерения микрометровых образцов представляют собой технически очень сложную проблему [148]. В последнее время разработаны новые многообещающие методы исследования диамагнитного экранирования, основанные на детектировании флуоресценции азотно-вакансионных (NV) центров, созданных на поверхности алмазной наковальни (рис. 5в), а также на использовании высокочастотного тока для одновитковых катушек, напылённых на кюлету (рабочую грань) алмазной наковальни в непосредственной близости от образца (рис. 5а, б).

Критика малой ширины СП-переходов [54] адресована в первую очередь результатам (Снайдер и др. [31]) измерений CSH_x , где действительно сверхпроводящий переход ($\Delta T_c \sim 1$ К) смещался на 20 К, практически не уширяясь, в поле 9 Тл. Отметим, что сомнения Дж. Хирша и Ф. Марсильо, относящиеся к ширине сверхпроводящих переходов, могут быть частично разрешены, если мы учтём, что супергидриды металлов обладают очень высокими значениями верхнего критического поля ($B_{c2}(0)$ более 100–150 Тл), тогда как большинство исследований в постоянном магнитном поле относится к слабым полям, $B_{c2}(T)/B_{c2}(0) \sim 0,1$, в которых уширение СП-переходов незначительно. Кроме того, в образцах часто присутствуют примеси низших гидридов,

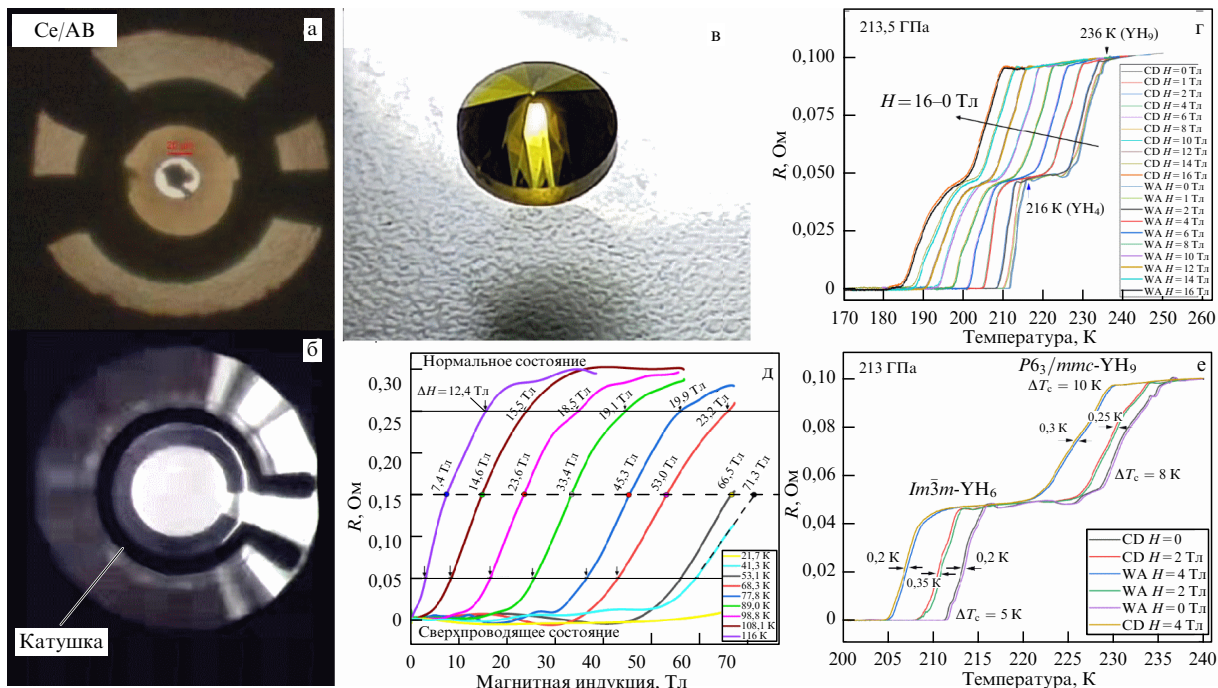


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Одновитковые катушки, напылённые на алмазные наковальни непосредственно вблизи образца, после (а) и до (б) загрузки. (в) Алмазная наковальня, легированная азотом, с NV-центрами. (г) Уширение переходов в магнитном поле в двухфазном образце $\text{YH}_6 + \text{YH}_9$ при давлении 213 ГПа. (д) Уширение сверхпроводящих переходов в образце $(\text{La}, \text{Nd})\text{N}_{10}$, содержащем 7–9 молярных % неодима, исследованное в импульсных магнитных полях до 70 Тл [45]. (е) Гистерезис сверхпроводящих переходов в двухфазном образце $\text{YH}_6 + \text{YH}_9$ при давлении 213 ГПа в процессе охлаждения (CD) и нагрева (WA).

дающие многоступенчатые переходы в СП-состояние. Наконец, исследуемые образцы не являются идеальными сплошными объёмными монокристаллами, а, скорее, состоят из зёрен, поэтому их магнитные характеристики могут более соответствовать гранулярным сверхпроводникам. Более подробный анализ данных для YH_6 , YH_9 , $(\text{La}, \text{Nd})\text{N}_{10}$ показывает (рис. 5г–е), что сверхпроводящие переходы в исследованных нами гидридах существенно уширяются в магнитных полях, а их начальная ширина определяется качеством кристаллов, лежащих на электродах. Ширина СП-переходов в гидридах может быть существенно уменьшена посредством повторения циклов лазерного нагрева и охлаждения ("отжига"). Особенно это касается тройных соединений, в которых уширение обусловлено беспорядочным расположением атомов одного типа в структуре. Важно также отметить, что малое уширение СП-переходов нельзя назвать эксклюзивным свойством сверхпроводящих гидридов. Крайне незначительное уширение даже при самых низких температурах показывают многие железосодержащие сверхпроводники, в частности представители так называемого класса 11 [149–151].

Одним из важнейших аргументов в пользу электрон-фононной природы сверхпроводимости в гидридах является изотопический эффект, проявляющийся в уменьшении температуры сверхпроводящего перехода при замене водорода дейтерием в структуре соединения. Этот эффект наблюдался для H_3S [5], LaH_{10} [7], YH_6 [30], YH_9 [31], CeH_{9-10} [98], $(\text{Pd}, \text{Y})\text{H}_x$ [74] и ряда других соединений. Во всех случаях изотопический коэффициент $\alpha = -\ln(T_c)/\ln M$, где M — масса атома, находится в пределах 0,3–0,6, в разумном согласии с предсказанием теории. Определённую сложность в анализ вносит тот

факт, что квантовая химия дейтеридов не полностью совпадает с химией гидридов, а пределы стабильности на шкале давлений и области искажения структур гидридов и дейтеридов разнятся в ещё большей степени. По этой причине сравнение T_c для гидридов и дейтеридов при одном и том же давлении иногда оказывается некорректным, так как они могут иметь разную кристаллическую структуру. Другим фактором, осложняющим сравнение, является существенно меньшее влияние ангармонизма на сверхпроводимость в дейтеридах.

В целом, дейтериды проявляют те же свойства, что и гидриды: сверхпроводящий переход смещается в зависимости от приложенного магнитного поля; верхнее критическое поле $B_{c2}(0)$, как правило, значительно меньше, чем в гидридах; существует критический ток, величина которого также зависит от напряжённости магнитного поля. При снижении давления кристаллическая структура супердейтеридов сначала искажается, критическая температура СП-перехода заметно уменьшается, а затем соединение разлагается с образованием низших дейтеридов и D_2 .

Особенный интерес в последнее время вызывают эксперименты по наблюдению диамагнитного экранирования в гидридах и их критика [61, 139, 143, 152–155]. Горячие дискуссии вызывает неожиданно высокая способность гидридов экранировать внешнее магнитное поле. В частности, в одной из первых работ Хирша [143] поставлено под сомнение существование сверхпроводимости в H_3S . Однако, как показал Д.М. Гохфельд, необходимо правильно учитывать проникновение магнитного потока в образец. В сверхпроводнике 2-го рода (H_3S) вихри Абрикосова и магнитное поле в центре образца отсутствуют, до тех пор пока внешнее поле меньше

поля полного проникновения H_p . В модели критического состояния [156]

$$H_p \sim J_c a,$$

где J_c — критический ток, $2a$ — размер образца в направлении, перпендикулярном внешнему магнитному полю. Поле H_p для этого образца может быть больше внешнего поля $H_{ext} = 0,68$ Тл (определённого из измерений [152]), а также поля $H_{edge} \sim 4,3$ Тл ($H_{edge} = H_{ext}/(1 - N)$), ожидаемого на краях образца из-за размагничивающего фактора N . При предположении, что глубина проникновения магнитного потока в эксперименте [152] составляла менее 5 мкм, оценка J_c исходя из глубины экранированной области $J_c = H_{edge}/5$ мкм даёт разумное значение $J_c \sim 6,8 \times 10^7$ А см⁻², сравнимое с критической плотностью внутри гранульных токов в купратных высокотемпературных сверхпроводниках [157].

В то же время нижнее критическое поле H_{c1} в H_3S , по видимому, намного меньше 0,68 Тл. В этом диапазоне полей ($H_{c1} < H < H_p$) распределение вихрей Абрикосова в образце должно быть неоднородным, как у всех сверхпроводников 2-го рода, и плотность магнитного потока уменьшается от краёв образца к его центру. Поэтому формулы для однородного поля, полученные в [143], неприменимы для данного эксперимента. При оценке плотности критического тока также следует учитывать циркуляцию тока в слое толщиной, равной толщине образца 5 мкм (вдоль направления поля), и глубиной, равной глубине проникновения вихрей [158] (в плоскости, перпендикулярной полю), а не глубине проникновения магнитного поля λ . Используя сечение слоя 5×5 мкм², получаем $J_c = 6,4 \times 10^7$ А см⁻², что согласуется с результатами недавних измерений [30, 118] и более чем на порядок ниже оценки в [143]. Таким образом, для эффекта экранирования, установленного в [152], значения H_{c1} и J_c для H_3S вполне соответствуют аналогичным параметрам для других сверхпроводников. Рассуждения Хирша [143] о "нестандартной сверхпроводимости" в H_3S , на наш взгляд, строятся на завышенной оценке H_{c1} и являются неверными.

При анализе недавней работы В. Минкова и соавторов [154], в которой было исследовано вытеснение магнитного поля из образцов LaH_{10} и H_3S с использованием сквид-магнетометра, необходимо учесть, что образцы гидридов, вероятно, являются пористыми и состоят из микроскопических зёрен (размером $\sim 0,05$ – $0,5$ мкм). В этом случае коэффициент размагничивания должен вычисляться для случайной упаковки сферических частиц и составлять от 0,33 до 0,5 [159, 160]. Магнитное поле проникает в образец между отдельными зёрнами, и поэтому не наблюдается изменения намагниченности образца при температурах около T_c при охлаждении в поле (Field Cooling, FC). Таким образом, найденные авторами работ [159, 160] поля проникновения $H_p(0) = 96$ мТл для H_3S и 41 мТл для LaH_{10} являются нижней границей $H_{c1}(0)$, а более реалистичная оценка даёт $H_{c1}(0) \sim H_p(0)/(1 - N) = (1,5 - 2)H_p(0)$.

Перечислим основные экспериментально наблюдаемые свойства сверхпроводящих гидридов:

1. Изотопический эффект при замене водорода дейтерием, $\alpha = 0,3$ – $0,6$.

2. Наличие резкого (в пределах нескольких градусов Кельвина) падения электрического сопротивления, в 10^3 – 10^5 раз, до нескольких мкОм при определённой тем-

пературе (T_c), одинаковой в циклах нагрева и охлаждения.

3. Наличие зависимости критической температуры T_c от приложенного магнитного поля, линейной при низких полях $H_{c2} \sim |T - T_c|$. Для многих гидридов эта линейная зависимость $H_{c2}(T)$ сохраняется вплоть до самых низких температур.

4. Наличие критического тока I_c , зависящего от приложенного магнитного поля и температуры.

5. Куполообразная форма зависимости критической температуры от давления, соответствующая при низких давлениях искажению высокосимметричной структуры, а при высоких — уменьшению константы электрон-фононного взаимодействия за счёт высокочастотного сдвига мягких фононных мод.

6. Уширение сверхпроводящих переходов в магнитном поле (особенно заметное в сильных импульсных полях).

7. Уширение сверхпроводящих переходов в тройных гидридах (ширина перехода до 30–50 К) вследствие разупорядочения структуры.

8. Существенное подавление T_c в гидридах парамагнитными примесями (например, 1 ат. % Nd даёт $\Delta T_c \approx -10$ К) и незначительное влияние на T_c немагнитных примесей (C, Al, Be, O).

9. Диамагнитное экранирование, вероятно, зарегистрированное в ряде экспериментов для H_3S и LaH_{10} (см. также недавнюю работу [154]).

10. Вероятное обращение отражательной способности в единицу в инфракрасном диапазоне при энергиях падающего излучения меньше $\sim 2\lambda = 73$ мэВ. Здесь надо принять во внимание критику этого эксперимента [161].

Наиболее последовательно и непротиворечиво все указанные свойства объяснимы с точки зрения сверхпроводимости, также ожидаемой из первопринципных расчётов. Пока известны лишь единичные отклонения (например, линейная зависимость $H_{c2}(T)$ во всём интервале температур или аномально низкая T_c для YN_6) в поведении гидридов от общей картины теории Бардина–Купера–Шриффера–Мигдала–Элиашберга, тогда как никаких альтернативных трактовок, объясняющих всю совокупность наблюдаемых феноменов, авторами критических статей не было предложено.

7. Направления будущих исследований

Тем не менее рациональным в критических высказываниях Дж. Хирша и Ф. Марсильо (см. раздел 6) является то, что гидриды должны быть исследованы более подробно. На данный момент базовые параметры электрон-фононного взаимодействия (ЭВФ) (константа ЭВФ λ , величина сверхпроводящей щели Δ , функция Элиашберга $\chi^2 F(\omega)$, логарифмическая частота ω_{log} , кулоновский псевдопотенциал μ^*) в этих соединениях известны в основном только из первопринципных расчётов. Очевидно, будущие исследования должны заполнить этот пробел. Существует несколько перспективных подходов для экспериментального исследования параметров сверхпроводящего состояния полигидридов, которые могут быть реализованы в алмазных ячейках высокого давления.

1. Фемтосекундная спектроскопия отражения. Данный метод может позволить напрямую экспериментально определить константу ЭВФ по скорости релаксации

электронной температуры, как это было сделано, например, для простых металлов и интерметаллидов [162]. Сложностью в данном подходе является нелинейная оптическая характеристика алмазов, приводящая к дефокусировке фемтосекундного импульса.

II. Инфракрасная спектроскопия отражения в широком диапазоне энергий при низких температурах. Этот метод позволяет непосредственно определять величину сверхпроводящей щели Δ и её температурную зависимость $\Delta(T)$. Данный метод в 2017 г. был эффективно применён для H_3S [76]. Недостатком метода является необходимость использования больших образцов, размером 70–150 мкм, что в свою очередь приводит к ограничениям по максимальным давлениям (< 175 ГПа) в ячейках. Тем не менее LaH_{10} , YH_6 , ThH_{10} и CeH_{9-10} являются первоочередными целями для этого метода.

III. Сверхсильные импульсные магнитные поля (70–80 Тл и гораздо большие при использовании взрывного сжатия магнитного потока). Эта техника стала применяться для ячеек с алмазными наковальнями сравнительно недавно (работы 2019–2020 гг. по H_3S и LaH_{10} [163, 164]). Метод позволяет существенно уменьшить степень неопределённости при экстраполяции верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(0)$, построить магнитную фазовую диаграмму вплоть до области самых низких температур и проверить, какой модели следует зависимость $H_{c2}(T)$. Сложностью в данном случае является необходимость проводить измерения при высоких частотах (3–100 кГц) в миниатюрных алмазных ячейках ($d < 15$ мм) из материалов с низкой электропроводностью. Метод предъявляет серьёзные требования к минимизации паразитной ёмкости и индуктивности в системе электродов алмазной ячейки. К сожалению, доступные сейчас импульсные магнитные поля (70–80 Тл) всё ещё недостаточно сильны для того, чтобы полностью подавить сверхпроводимость в наиболее интересных супергидридах, в которых $H_{c2}(0)$ превышает 120–140 Тл. Поэтому данная техника наиболее эффективна для соединений с небольшими $T_c \sim 100$ –150 К, тогда как для H_3S и LaH_{10} полученные зависимости $H_{c2}(T)$ всё ещё находятся на линейном участке даже при самых сильных доступных магнитных полях.

IV. Спектроскопия андреевского отражения и микроконтактная спектроскопия [165] — перспективные методы исследования, которые позволяют определять не только индивидуальные величины СП-щелей $\Delta(T)$ (в случае многощелевой сверхпроводимости), но и их анизотропию. Этот метод недавно был успешно использован для установления анизотропного характера сверхпроводящей щели в металлическом иттрии при высоком давлении [166]. Авторы выяснили, что иттрий при высоком давлении имеет две сверхпроводящие щели, величиной около 3,6 мэВ и 0,5 мэВ, причём отношение $2\Delta/(k_B T_c)$, где k_B — постоянная Больцмана, достигает значения 8,2, свидетельствуя в пользу механизма сверхпроводимости с сильной связью. Сложность исследования такого рода состоит в том, что андреевский контакт должен быть наноразмерным, а последнее сложно проконтролировать при сжатии и нагреве образца в алмазной камере.

Таким образом, дизайн будущих экспериментальных исследований в области гидридной сверхпроводимости должен включать в себя монокристалльную рентгеновскую дифракцию в алмазных ячейках высокого давления; отражательную спектроскопию UV-Vis-IR в ультрафио-

летовом (ultraviolet — UV), видимом (visible — Vis) и инфракрасном (infrared — IR) диапазонах спектра с определением величины сверхпроводящей щели $\Delta(T)$; резистивные измерения в широком диапазоне частот до 10–100 кГц в постоянных и сильных импульсных магнитных полях с детектированием $H_{c2}(T)$, $J_c(T)$, магнетосопротивления, эффекта Холла и андреевского отражения; а также измерения магнитной восприимчивости, $H_{c1}(T)$ и установление характера магнитного упорядочения методом рентгеновского кругового дихроизма в магнитном поле (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) в супергидридах лантаноидов (Nd, Sm, Gd, Eu, ...). С теоретической точки зрения будущей работы должны проводиться с использованием машинно-обучаемых потенциалов межатомного взаимодействия для термодинамических расчётов при конечных температурах с учётом ангармонизма для суперъячеек, содержащих 100–150 атомов. Кроме того, должны будут проводиться расчёты как сверхпроводимости и электросопротивления в нормальном состоянии, так и анизотропии электрон-фононного взаимодействия с первопринципными расчётами вклада кулоновского взаимодействия методом SCDFТ.

Более сложные эксперименты по использованию сверхпроводящих гидридов включают в себя создание проводящих структур на поверхности алмазной наковальни, например S–N–S-интерфейсов с диэлектрическим промежутком около 1–10 нм между супергидридными электродами и сквид-магнетометров, создание многослойных интерфейсов послойным осаждением различных металлов и оксидов, размещение на алмазе микротермометров и микронагревателей для измерения скачка теплоёмкости, а также построение микроколец из супергидридов для изучения захвата магнитного потока. Важно также определить положение атомов водорода (дейтерия) хотя бы в небольшом числе супергидридов, стабильных при низких давлениях (ThD_4 , UD_{5-8} , CeD_{8-10}), с использованием нейтронной дифракции для верификации результатов теоретических расчётов.

8. Заключение

За шесть лет исследований (2015–2021 гг.) после предсказания и последовавшего вскоре экспериментального открытия уникальных свойств H_3S [5] полигидриды стали сложившимся новым классом сверхпроводящих материалов с рекордными критическими параметрами. Нет сомнений, что в этой области нас ждёт ещё множество захватывающих открытий. Водород — идеальный элемент для реализации высокотемпературной сверхпроводимости с электрон-фононным механизмом. Необходимо только найти такие полигидриды, которые требовали бы приложения лишь небольшого давления, но сохраняли бы при этом рекордно высокие критические температуры. Большой потенциал в этом направлении есть у гибридных метастабильных материалов, сочетающих в себе как ковалентные связи, так и подрешётку атомарного водорода, стабилизированную металлами.

Прогресс в области гидридной сверхпроводимости не был бы столь быстрым и ярким без хорошо разработанной теории сильного электрон-фононного взаимодействия Мигдала–Элиашберга, методов эволюционного поиска термодинамически стабильных кристаллических структур (USPEX), а также чрезвычайно удачных про-

граммных пакетов Quantum Espresso и EPW для первопринципных расчётов критических параметров сверхпроводящего состояния кристаллов. Надо также отметить разработчиков пакета SSCHA за их вклад в осознание важности ангармонических эффектов в гидридах при сверхвысоких давлениях.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН. И.А.Т. благодарит Российский научный фонд (РНФ), проект 22-12-00163. А.Р.О. благодарит РНФ, проект 19-72-30043, за финансовую поддержку. Д.В.С. благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект 20-32-30043). А.В.С. благодарит РНФ, проект 22-22-00570, за финансовую поддержку исследований. Работа А.В.С., О.А.С. и В.М.П. проводилась в рамках выполнения государственного задания Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (проект 0023-2019-0005 "Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов"). Авторы благодарят Д.М. Гохфельда за полезные замечания по поводу деталей наблюдения эффекта Мейснера в H_3S . Авторы выражают благодарность Вухао Чену (Wuhao Chen) (Цилиньский университет, Китай) за предоставленные фотографии алмазных наковален, Ниу Хаяню (Niu Haiyang) (Северо-западный политехнический университет, Китай) за помощь в расчётах системы C–S–H, а также Игорю Гришину (Сколтех) за вычитку и редактуру текста статьи и Марианне Любутиной за корректировку английского текста статьи.

Список литературы

- Wilson M N *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** 3800212 (2012)
- Клименко Е Ю *УФН* **191** 861 (2021); Klimentko E Yu *Phys. Usp.* **64** 815 (2021)
- Schilling A et al. *Nature* **363** 56 (1993)
- Putilin S N et al. *Nature* **362** 226 (1993)
- Drozdov A P et al. *Nature* **525** 73 (2015)
- Еремец М И, Дроздов А П *УФН* **186** 1257 (2016); Eremets M I, Drozdov A P *Phys. Usp.* **59** 1154 (2016)
- Drozdov A P et al. *Nature* **569** 528 (2019)
- Somayazulu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001 (2019)
- Oganov A R, Glass C W *J. Chem. Phys.* **124** 244704 (2006)
- Glass C W, Oganov A R, Hansen N *Comput. Phys. Commun.* **175** 713 (2006)
- Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M *Acc. Chem. Res.* **44** 227 (2011)
- Lyakhov A O et al. *Comput. Phys. Commun.* **184** 1172 (2013)
- Oganov A R et al. *Nature* **457** 863 (2009)
- Утюж А Н, Михеенков А В *УФН* **187** 953 (2017); Utyuzh A N, Mikheyenkov A V *Phys. Usp.* **60** 886 (2017)
- Duan D et al. *Sci. Rep.* **4** 6968 (2014)
- Kong P et al., in *26th AIRAPT Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, Beijing, China, August 18th–23rd, 2017, Book of Abstract*, p. 347
- Geballe Z M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 688 (2018)
- Liu H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 6990 (2017)
- Peng F et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 107001 (2017)
- Masafumi S et al. *Supercond. Sci. Technol.* **33** 114004 (2020)
- Kuzovnikov M A, in *XXXVI Intern. Conf. on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, ELBRUS2021, 1–6 March 2021, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, Book of Abstract* (Eds V E Fortov et al.) (Moscow: Joint Inst. for High Temperatures RAS, 2021) p. 157
- Pépin C M et al. *Science* **357** 382 (2017)
- Бажанова З Г, Оганов А Р, Джанола О *УФН* **182** 521 (2012); Bazhanova Z G, Oganov A R, Gianola O *Phys. Usp.* **55** 489 (2012)
- Zhou D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2803 (2020)
- Zhou D et al. *Sci. Adv.* **6** eaax6849 (2020)
- Kruglov I A et al. *Sci. Adv.* **4** eaat9776 (2018)
- Semenok D V et al. *Mater. Today* **33** 36 (2020)
- Salke N P et al. *Nat. Commun.* **10** 4453 (2019)
- Li X et al. *Nat. Commun.* **10** 3461 (2019)
- Troyan I A et al. *Adv. Mater.* **33** 2006832 (2021)
- Kong P et al. *Nat. Commun.* **12** 5075 (2021)
- Sun Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **123** 097001 (2019)
- Xie H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **31** 245404 (2019)
- Liang X et al. *Phys. Rev. B* **99** 100505 (2019)
- Sukmas W et al. *J. Alloys Compd.* **849** 156434 (2020)
- Semenok D V et al. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **24** 100808 (2020)
- Snider E et al. *Nature* **586** 373 (2020)
- Di Cataldo S et al. *Phys. Rev. B* **104** L020511 (2021)
- Gao M et al. *Phys. Rev. B* **104** L100504 (2021)
- Belli F et al. *Nat. Commun.* **12** 5381 (2021)
- Bi T et al. "The search for superconductivity in high pressure hydrides", in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Amsterdam: Elsevier, 2019) <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11435-0>; arXiv:1806.00163
- Zurek E, Bi T *J. Chem. Phys.* **150** 050901 (2019)
- Semenok D V et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 32 (2021)
- Chen W et al. *Nat. Commun.* **12** 273 (2021)
- Семенов Д В, частное сообщение
- Fratanduono D E et al. *Phys. Rev. Lett.* **124** 015701 (2020)
- Eremets M I et al. *Nat. Phys.* **15** 1246 (2019)
- Loubeyre P, Occelli F, Dumas P *Nature* **577** 631 (2020)
- Gregoryanz E et al. *Matter Radiat. Extremes* **5** 038101 (2020)
- Guan P-W, Hemley R J, Viswanathan V *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118** e2110470118 (2021)
- Wang H et al. *Phys. Rev. Lett.* **126** 117002 (2021)
- Yan J et al., arXiv:2104.03610
- Bykova E et al. *Phys. Rev. B* **103** L140105 (2021)
- Laniel D et al. *Phys. Rev. B* **102** 134109 (2020)
- Allen P B, Dynes R C *Phys. Rev. B* **12** 905 (1975)
- Ge Y et al. *Mater. Today Phys.* **15** 100330 (2020)
- Hu S X et al., arXiv:2012.10259
- Wang T et al. *Phys. Rev. B* **104** 064510 (2021)
- Gubler M et al., arXiv:2109.10019
- Hirsch J E, Marsiglio F *Nature* **596** E9 (2021)
- Hirsch J E *Physica C* 1353964 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353964>
- Bloch F Z. *Phys.* **59** 208 (1930)
- Grüneisen E *Ann. Physik* **408** 530 (1933)
- Liu L et al. *Phys. Rev. B* **99** 140501 (2019)
- Tsuppayakorn-aek P et al. *Mater. Res. Express* **7** 086001 (2020)
- Quan Y, Pickett W E *Phys. Rev. B* **93** 104526 (2016)
- Guique B, Marizy A, Loubeyre P *Phys. Rev. B* **102** 014107 (2020)
- Gor'kov L P, in *Superconductivity Vol. 1 Conventional and Unconventional Superconductors* (Eds K H Bennemann, J B Ketterson) (Berlin: Springer, 2008) p. 201
- Shen G, H K *Rep. Prog. Phys.* **80** 016101 (2017)
- Schultz E et al. *High Pressure Res.* **25** 71 (2005)
- Dubrovinsky L et al. *High Pressure Res.* **30** 620 (2010)
- Dubrovinskaja N, Dubrovinsky L *Phys. Scr.* **93** 062501 (2018)
- Ji C et al. *Nature* **573** 558 (2019)
- Snider E et al. *Phys. Rev. Lett.* **126** 117003 (2021)
- Holtgrewe N et al. *High Pressure Res.* **39** 457 (2019)
- Capitani F et al. *Nat. Phys.* **13** 859 (2017)
- Rosa A D et al. *High Pressure Res.* **40** 65 (2020)
- Talantsev E F *Supercond. Sci. Technol.* **33** 094009 (2020)
- Talantsev E F, Stolze K *Supercond. Sci. Technol.* **34** 064001 (2021)
- Peña-Alvarez M et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 4910 (2021)
- Koshoji R et al. *Phys. Rev. E* **103** 023307 (2021)
- Koshoji R, Ozaki T *Phys. Rev. E* **104** 024101 (2021)
- Weir C E et al. *J. Res. Natl. Bureau Stand. A* **63** 55 (1959)
- Mao H K *Science* **200** 1145 (1978)
- Flores-Livas J A et al. *Phys. Rep.* **856** 1 (2020)
- Guo J *Adv. Mater.* **31** 1807240 (2019)
- Dubrovinskaja N et al. *Sci. Adv.* **2** e1600341 (2016)
- Boehler R et al. *High Pressure Res.* **24** 391 (2004)
- Chellappa R S et al. *J. Chem. Phys.* **131** 224515 (2009)

90. Song Y *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14524 (2013)
 91. Potter R G et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 7280 (2014)
 92. Gutowski M S, Autrey T *Chem. World* **3** (3) 44 (2006)
 93. Frueh S et al. *Inorg. Chem.* **50** 783 (2011)
 94. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002 (2004)
 95. Liu H Y et al. *Phys. Rev. B* **98** 100102 (2018)
 96. Heil C et al. *Phys. Rev. B* **99** 220502 (2019)
 97. Kvashnin A G et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 43809 (2018)
 98. Chen W et al. *Phys. Rev. Lett.* **127** 117001 (2021)
 99. Li B et al. *J. Appl. Phys.* **126** 235901 (2019)
 100. Mahdi Davari Esfahani M et al. *Sci. Rep.* **6** 22873 (2016)
 101. Hong F et al., arXiv:2101.02846
 102. Flores-Livas J A et al. *Phys. Rev. B* **93** 020508 (2016)
 103. Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A, arXiv:1508.06224
 104. Hou P et al. *RSC Adv.* **5** 5096 (2015)
 105. Goncharenko I et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 045504 (2008)
 106. Hou P et al. *Phys. Rev. B* **103** 134305 (2021)
 107. Wang H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 6463 (2012)
 108. Ma L et al., arXiv:2103.16282
 109. Zheng X H, Zheng J X *Solid State Commun.* **331** 114295 (2021)
 110. Jia Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503 (2008)
 111. Errea I et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 157004 (2015)
 112. Errea I et al. *Nature* **578** 66 (2020)
 113. Errea I et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 177002 (2013)
 114. Shapeev A V *Multiscale Model. Simul.* **14** 1153 (2016)
 115. Ladygin V V et al. *Comput. Mater. Sci.* **172** 109333 (2020)
 116. Podryabinkin E V, Shapeev A V *Comput. Mater. Sci.* **140** 171 (2017)
 117. Dickey J M, Paskin A *Phys. Rev.* **188** 1407 (1969)
 118. Semenok D V et al. *Mater. Today* **48** 18 (2021)
 119. Мигдал А Б *ЖЭТФ* **34** 1438 (1958); Migdal A B *Sov. Phys. JETP* **9** 996 (1958)
 120. Элиашберг Г М *ЖЭТФ* **38** 966 (1960); Eliashberg G M *Sov. Phys. JETP* **11** 696 (1960)
 121. Kruglov I A et al. *Phys. Rev. B* **101** 024508 (2020)
 122. Kostrzewa M et al. *Sci. Rep.* **8** 11957 (2018)
 123. Lüders M et al. *Phys. Rev. B* **72** 024545 (2005)
 124. Marques M A L et al. *Phys. Rev. B* **72** 024546 (2005)
 125. Tsutsumi K et al. *Phys. Rev. B* **102** 214515 (2020)
 126. Floris A et al. *Physica C* **456** 45 (2007)
 127. Sanna A, Pellegrini C, Gross E K U *Phys. Rev. Lett.* **125** 057001 (2020)
 128. Flores-Livas J A, Sanna A, Gross E K U *Eur. Phys. J. B* **89** 63 (2016)
 129. Sanna A et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 041012 (2018)
 130. Wang C, Yi S, Cho J-H *Phys. Rev. B* **101** 104506 (2020)
 131. Giustino F, Cohen M L, Louie S G *Phys. Rev. B* **76** 165108 (2007)
 132. Poncé S et al. *Comput. Phys. Commun.* **209** 116 (2016)
 133. Margine E R, Giustino F *Phys. Rev. B* **87** 024505 (2013)
 134. van der Pauw L J *Philips Res. Rep.* **13** 1 (1958)
 135. van der Pauw L J *Philips Tech. Rev.* **20** 220 (1958)
 136. Lamichhane A et al. *J. Chem. Phys.* **155** 114703 (2021)
 137. Chen W, Private communication
 138. Einaga M et al. *Nat. Phys.* **12** 835 (2016)
 139. Huang X et al. *Natl. Sci. Rev.* **6** 713 (2019)
 140. Hong F et al. *Chinese Phys. Lett.* **37** 107401 (2020)
 141. Buhot J, in *Conf. on Science at Extreme Conditions, CSEC-2021, 26–30 July 2021, Edinburgh, UK* (Bristol: IOP, 2021)
 142. Li Z et al. *Nat. Commun.* **13** 2863 (2022)
 143. Hirsch J E, Marsiglio F *Physica C* **587** 1353896 (2021)
 144. Hirsch J E, Marsiglio F *Physica C* **584** 1353866 (2021)
 145. Dogan M, Cohen M L *Physica C* **583** 1353851 (2021)
 146. Hirsch J E, Marsiglio F *Phys. Rev. B* **103** 134505 (2021)
 147. Meissner W, Ochsenfeld R *Naturwissenschaften* **21** 787 (1933)
 148. Пудалов В М *УФН* **191** 3 (2021); Pudalov V M *Phys. Usp.* **64** 3 (2021)
 149. Vedenev S I et al. *Phys. Rev. B* **87** 134512 (2013)
 150. Abdel-Hafez M et al. *Phys. Rev. B* **91** 165109 (2015)
 151. Vlasenko V A et al. *Supercond. Sci. Technol.* **34** 035019 (2021)
 152. Troyan I et al. *Science* **351** 1303 (2016)
 153. Struzhkin V et al. *Matter Radiat. Extremes* **5** 028201 (2020)
 154. Minkov V et al., Research Square (2021) <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-936317/v1>
 155. Hirsch J E, arXiv:2109.08517
 156. Bean C P *Rev. Mod. Phys.* **36** 31 (1964)
 157. Gokhfeld D M et al. *J. Appl. Phys.* **109** 033904 (2011)
 158. Гохфельд Д М *Письма в ЖТФ* **45** (2) 3 (2019); Gokhfeld D M *Tech. Phys. Lett.* **45** 1 (2019)
 159. Bjørk R, Bahl C R H *Appl. Phys. Lett.* **103** 102403 (2013)
 160. Prozorov R, Kogan V G *Phys. Rev. Appl.* **10** 014030 (2018)
 161. Hirsch J E, Marsiglio F, arXiv:2109.10878
 162. Brorson S D et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2172 (1990)
 163. Mozaffari S et al. *Nat. Commun.* **10** 2522 (2019)
 164. Sun D et al. *Nat. Commun.* **12** 6863 (2021)
 165. Андреев А Ф *ЖЭТФ* **46** 1823 (1964); Andreev A F *Sov. Phys. JETP* **19** 1228 (1964)
 166. Cao Z-Y et al., arXiv:2103.04070

High-temperature superconductivity in hydrides

I.A. Troyan^(1,a), D.V. Semenok⁽²⁾, A.G. Ivanova⁽¹⁾, A.G. Kvashnin^(2,b), D. Zhou⁽²⁾, A.V. Sadakov^(3,c), O.A. Sobolevskiy⁽³⁾, V.M. Pudalov^(3,4,d), I.S. Lyubutin^(1,e), A.R. Oganov^(2,f)

⁽¹⁾ Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Federal Scientific Research Center 'Crystallography and Photonics', Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center, Bol'shoi bul'var 30, str. 1, 121205 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽⁴⁾ National Research University Higher School of Economics, Pokrovskii bul'var 11, 109028 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) itrojan@mail.ru, ^(b) AGKvashnin@gmail.com, ^(c) sadakovav@lebedev.ru,

^(d) pudalov@lebedev.ru, ^(e) lyubutin@mail.ru, ^(f) A.Oganov@skoltech.ru

Over the past six years (2015–2021), many superconducting hydrides with critical temperatures T_c up to +15°C, which are currently record high, have been discovered. Now we can already say that a special field of superconductivity has developed. This is hydride superconductivity at ultrahigh pressures. For the most part, the properties of superhydrides are well described by the Migdal–Eliashberg theory of strong electron–phonon interactions, especially when the anharmonicity of phonons is taken into account. We investigate the isotope effect, the effect of the magnetic field (up to 60–70 T) on the critical temperature and critical current in the hydride samples, and the dependence of T_c on the pressure and the degree of doping. The divergences between the theory and experiment are of interest, especially in the regions of phase stability and in the behavior of the upper critical magnetic fields at low temperatures. We present a retrospective analysis of data of 2015–2021 and describe promising directions for future research of hydride superconductivity.

Keywords: high-temperature superconductivity, high pressures, hydrides

PACS numbers: **74.25. – q, 74.70. – b**

Bibliography — 166 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (7) 799–813 (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.05.039187>

Received 12 May 2021

Physics – Uspekhi **65** (7) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.039187>