

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/354707773>

High-temperature superconductivity in hydrides. A mini-review in Russian for Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences), the English edition of the Russian monthly journal Usp...

Preprint · September 2021

CITATIONS

0

READS

549

10 authors, including:



I. A. Troyan

Max Planck Institute for Chemistry

99 PUBLICATIONS 6,981 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Dmitrii Semenok

Skolkovo Institute of Science and Technology

129 PUBLICATIONS 1,022 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Alexander G. Kvashnin

Skolkovo Institute of Science and Technology

107 PUBLICATIONS 3,938 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



The theoretical investigation of super- and ultrahard materials [View project](#)



Computational Materials Discovery: Methods [View project](#)

Высокотемпературная сверхпроводимость в гидридах

И. А. Троян¹, Д. В. Семенов², А. Г. Иванова¹, А. Г. Квашнин², Д. Джоу², А. В. Садаков³,
О. А. Соболевский³, В. М. Пудалов^{3,4}, И.С. Любути¹, А. Р. Оганов²

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

² Сколковский институт науки и технологий, 121205, Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30, стр. 1

³ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 53

⁴ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 109028, Москва, Покровский бульвар, д. 11

Аннотация

За последние пять лет (2015–2020) было открыто множество сверхпроводящих гидридов с критическими температурами T_c до +15 °С, что на сегодня является рекордом. Сейчас уже можно сказать, что сложилась специальная область — гидридная сверхпроводимость при сверхвысоких давлениях. В большинстве своем свойства супергидридов хорошо описываются в рамках теории сильного электрон-фононного взаимодействия Мигдала–Элиашберга, особенно если учесть ангармонизм фононов. Были исследованы изотопический эффект, воздействие магнитного поля (до 60–70 Т) на критическую температуру и ток в образцах гидридов, зависимость T_c от давления и от степени легирования. Интересны расхождения теории и эксперимента — в частности, в областях стабильности фаз и в поведении верхних критических магнитных полей при низких температурах. В данной статье представлен ретроспективный анализ данных за 2015–2020 гг. и описаны перспективные направления будущих исследований в области гидридной сверхпроводимости.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, высокие давления, гидриды.

Содержание

1. Введение
 2. Классы полигидридов
 3. Методы исследования полигидридов металлов
 4. Техника эксперимента
 5. Сверхпроводящие свойства полигидридов
 6. Критика гидридной сверхпроводимости
 7. Направления будущих исследований
 8. Заключение
- Список литературы

1. Введение

Сверхпроводимость (СП) — свойство некоторых материалов обладать строго нулевым электрическим сопротивлением при температуре ниже определенного значения T_C (критической температуры). Несмотря на более чем 100-летнюю историю исследований этого явления, инженерно-технический потенциал сверхпроводимости все еще полностью не раскрыт [1]. Невзирая на перспективы снижения потерь электрической энергии и нивелирования тепловыделения в обмотках мощных магнитов, широкое применение сверхпроводников в двигателях и линиях электропередач все еще затруднительно из-за значительных затрат на их охлаждение существенно ниже критической температуры. Поиск новых, более эффективных и более высокотемпературных сверхпроводников при нормальном давлении до сих пор не дал новых результатов после открытия $\text{HgBa}_2\text{CaCuO}_{6+x}$ в 1993 г. ($T_C = 133$ К) [2], зато 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: $\text{Im } \bar{3} m\text{-H}_3\text{S}$ ($T_C = 203$ К [3] и LaH_{10} ($T_C = 250\text{--}260$ К) [4,5]. Поиск еще более высокотемпературных сверхпроводящих соединений требует перехода к тройным и более сложным гидридам, 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 десятки и сотни гигапаскалей (ГПа) 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»), [6–9]. С его помощью были достигнуты важные результаты в получении новых сверхтвердых материалов [10], первых высокотемпературных сверхпроводящих гидридов (H_3S [3], Si_2H_6 , [11,12]), а также магнитных материалов и материалов для электроники. В случае синтезированных при высоком давлении полигидридов, методы *ab initio* позволяют установить структуру водородной подрешетки, что невозможно сделать рентгеноструктурными методами. Результаты структурного поиска могут быть проверены измерением критической температуры сверхпроводимости гидридов, так как большие $T_C > 100\text{--}200$ К обычно связаны с высокосимметричной подрешеткой водорода для достижения нужных параметров электрон-фононного взаимодействия.

После открытия сверхпроводимости в гидриде серы H_3S в 2015 г. [3], следующей вехой исследований стала экспериментальная работа 2018 г. Z. Geballe et al. [13], где авторам удалось синтезировать ранее предсказанный супергидрид LaH_{10} [14,15] при давлении 175 ГПа. Примерно через год в только что найденном LaH_{10} была обнаружена сверхпроводимость при 250 К [4], так что декагидрид лантана превзошел 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 тот прогресс (Рисунок 1а), который был достигнут в области компьютерного материаловедения и экспериментальной техники работы со сверхвысокими давлениями на алмазных наковальнях. Гидриды лантана и до сих пор исследованы недостаточно хорошо. Были экспериментально получены высшие гидриды LaH_{10} ($C2/m$, $R\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$, $P6_3/mmc$) и $P4/nmm\text{-LaH}_{11}$, а также $Pm\bar{3}m\text{-LaH}_{12}$ (при 167 ГПа); экспериментально наблюдались множество сверхпроводящих переходов в низших полигидридах лантана LaH_x ($x < 10$)[16,17].

каждый атом металла. Этим набором элементов и их комбинациями в основном ограничивается в настоящий момент экспериментальная область поиска перспективных гидридных сверхпроводников [31]. Например, расчеты показывают, что в системе Li–Mg–H может существовать клатратный гидрид $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ с T_c выше 400 К [27] (хотя он и метастабилен и вряд ли будет получен экспериментально), для систем Ca–Y–H и Ca–Mg–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, а также лантан-бор-гидриды [33] и калий-бор-гидриды [34], которые по 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 лежит широкий фронт работ по синтезу и исследованию свойств тройных супергидридов. В этой статье мы пытаемся 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) [35–37]. Среди гидридов металлов может быть также выделен подкласс магнитных соединений. Например, магнитное упорядочение ожидается в гидридах неодима NdH_9 [19], европия EuH_9 [38], самария SmH_9 , а также во многих других гидридах лантаноидов. Одновременная реализация сверхпроводимости в подрешетке водорода гексагональных (например, NdH_9) или слоистых (таких как FeH_5) гидридов и антиферромагнитного упорядочивания в подрешетке 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} [39]) обусловлен сходством их водородной подрешетки 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 с 90 до 160 ГПа [40], а в гидриде бария BaH_{12} [39] — возникновение сверхпроводимости и рост критической температуры, точно так же, как это предсказано и отчасти подтверждено экспериментально для полупроводящего и металлического водорода [41–44].

Свойства ионных и смешанных гидридов металлов, возможно, позволят использовать их в качестве ионных проводников и электролитов для электрохимического синтеза гидридов при высоких давлениях, как это предложено в работе [45]. Действительно, расчеты показывают, что скорость диффузии водорода ($\sim 6 \times 10^{-6}$ см²/с [46]) при высоких давлениях в гидридах, в частности, в $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$, значительно выше, чем в известных ионных проводниках.

Ковалентные гидриды представляют собой наиболее загадочный класс. Из-за сильных взаимодействий элемент–водород возможно образование протяженных полимерных цепей, различных органических групп. Наиболее хорошо изученной ковалентной системой является сера–углерод–водород. Недавние исследования сжатия CS_2 на алмазных наковальнях указывают на образование сложных разветвленных полимеров с полупроводниковыми свойствами [47]. В системе H–S, изначально казавшейся достаточно простой [11], даже спустя пять лет после открытия сверхпроводимости в H_3S продолжают находить все новые и новые гидриды [48], причем зачастую с очень сложной структурой, например, H_6S_5 [49].

Наблюдение резкого падения сопротивления в гидриде серы-углерода CSH_x [32], интерпретируемого авторами как сверхпроводимость, привлекает всеобщее внимание и представляет собой еще более сложную задачу с точки зрения установления структуры этого соединения.

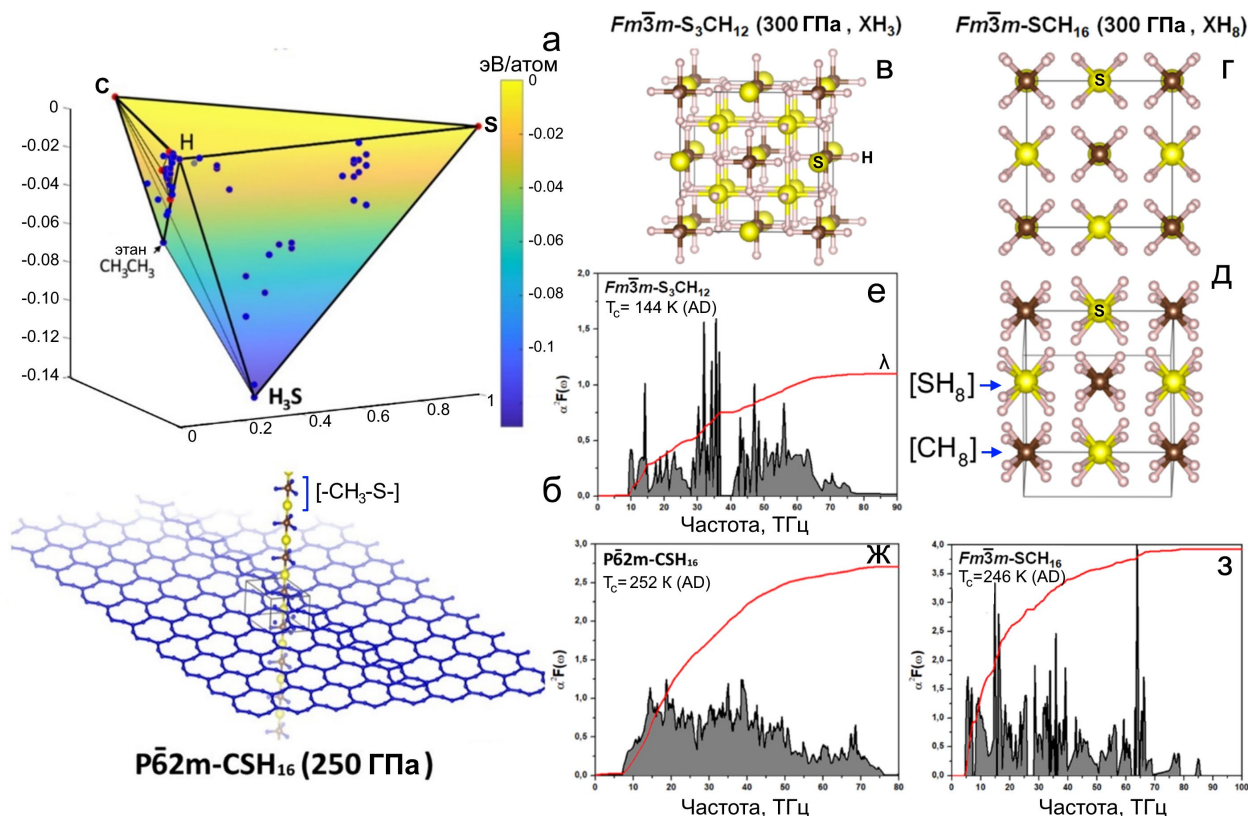


Рис. 2. (в цвете онлайн). Результаты исследований системы C–S–H. (а) Диаграмма термодинамической стабильности системы углерод-сера-водород при давлении 250 ГПа показывает отсутствие стабильных тройных соединений. (б, в, г, д) Структуры нестабильных тройных супергидридов C–S–H, для которых высокотемпературная сверхпроводимость теоретически возможна. (е, ж, з) Спектральные функции Элиашберга и температуры сверхпроводящего перехода T_c , рассчитанные с помощью формулы Аллена–Дайнса (AD [50]).

Широкомасштабные теоретические исследования 2020–2021 гг. [51–53] показали безуспешность стандартного подхода к поиску термодинамически стабильных фаз в системе C–S–H до давлений 300–350 ГПа. В свою очередь, те достаточно редкие фазы, которые могли бы обеспечить комнатную температуру сверхпроводимости за счет сильного электрон-фононного взаимодействия (например, $P\bar{6}2m\text{-CSH}_{16}$ (Рисунок 2) или гипотетическая $Pn\bar{3}m\text{-CH}_7$), оказываются существенно метастабильными и при нагреве должны разлагаться с образованием ранее исследованного $Im\bar{3}m\text{-H}_3\text{S}$. 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 C–S–H. В этой связи 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. Впрочем, в последнее время высказываются сомнения в том, что обнаруженный в системе C–S–H эффект является сверхпроводимостью [53,54].

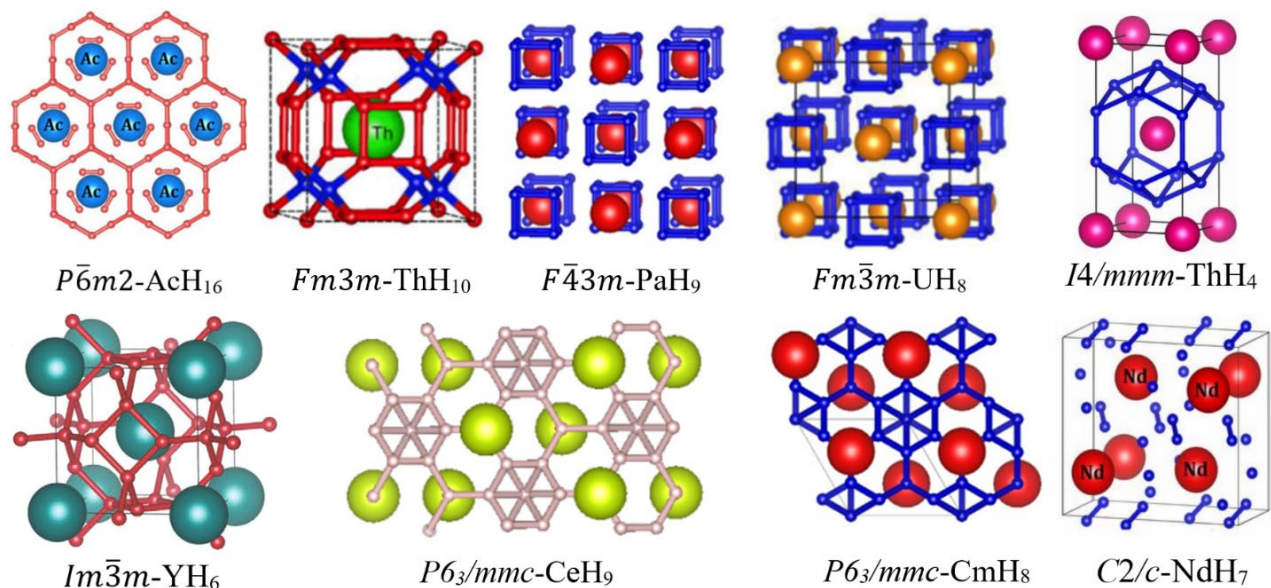


Рис. 3. (в цвете онлайн). Структурные мотивы супергидридов металлов с атомной подрешеткой водорода на примере соединений актиноидов и лантаноидов. При высоких давлениях преобладают гексагональные и кубические плотнейшие упаковки тяжелых атомов.

Наконец, наиболее простым и в то же время одним из наиболее важных классов являются супергидриды металлов с атомарной подрешеткой водорода (Рисунок 3). Такие структуры являются типичными металлами с поведением электрического сопротивления в нормальном состоянии, описываемым формулой Блоха–Грюнейзена [55,56]; при температурах ниже критической проявляют свойства высокотемпературных сверхпроводников, имеют высокую плотность электронных состояний на уровне Ферми, иногда вблизи него имеется даже сингулярность ван Хофа [57-59]. Как мы показали ранее [31], в этом классе соединений существует определенное 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 ~ 0.33 электрона на атом водорода [15]. 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 [31], что с термодинамической точки зрения этим структурам часто выгоднее быть немного искаженными, что, однако, сложно обнаружить современными экспериментальными методами. При снижении давления вначале наблюдаются все большие отклонения от идеальной плотноупакованной структуры, критическая температура плавно снижается, а затем происходит потеря части водорода, изменение состава и симметрии решетки и резкое падение T_C . Таким образом, график зависимости $T_C(P)$ обычно [3,4] имеет форму колокола или несимметричной параболы: T_C убывает в обе стороны от максимума как при повышении (падение константы электрон-фононного взаимодействия λ из-за «заковки» фононных мод), так и при снижении давления (искажение решетки и разложение соединения).

Образуемые f-элементами (Pr, Nd, Sm, U, Pu, Am, и т.д.) высокосимметричные супергидриды (например, PrH_9 [20], EuH_9 [38], NdH_9 [19], UH_7 [21,60]), не обладают выраженными сверхпроводящими свойствами из-за явления рассеяния куперовских пар с переворотом спина на парамагнитных центрах [61]. Более того, небольшие добавки f-элементов эффективно подавляют сверхпроводимость [40] в гидридах d^0-d^2 -элементов (LaH_{10} , YH_6), при этом почти не меняя их структуру, что может быть использовано для исследования магнитной фазовой диаграммы супергидридов вплоть до самых низких температур. Для понимания механизма сверхпроводимости в гидридах важно то, 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 остается рентгенофазовый анализ порошков в алмазных ячейках высокого давления с использованием синхротронного излучения [62]. Техника фокусировки синхротронного излучения сейчас достигла субмикронного разрешения, что позволяет исследовать образцы размером в несколько микрон или даже в несколько сотен нанометров, зажатые между алмазными наковальнями [63]. Все более популярным становится метод монокристалльной дифракции [64,65] при мегабарных давлениях. Этот метод требует использования алмазных наковален специальной формы с широкой апертурой ($70\text{--}80^\circ$) и применим в том случае, если в серии циклов лазерного «отжига» образцов гидридов удастся вырастить микрокристаллы достаточного размера ($0.25\text{--}2\text{ мкм}$). Несмотря на то, что интенсивное рентгеновское излучение опасно для алмазных ячеек при давлении выше 200 ГПа из-за риска растрескивания наковален [66], другие инструментальные методы не могут дать сравнимый по ценности объем информации.

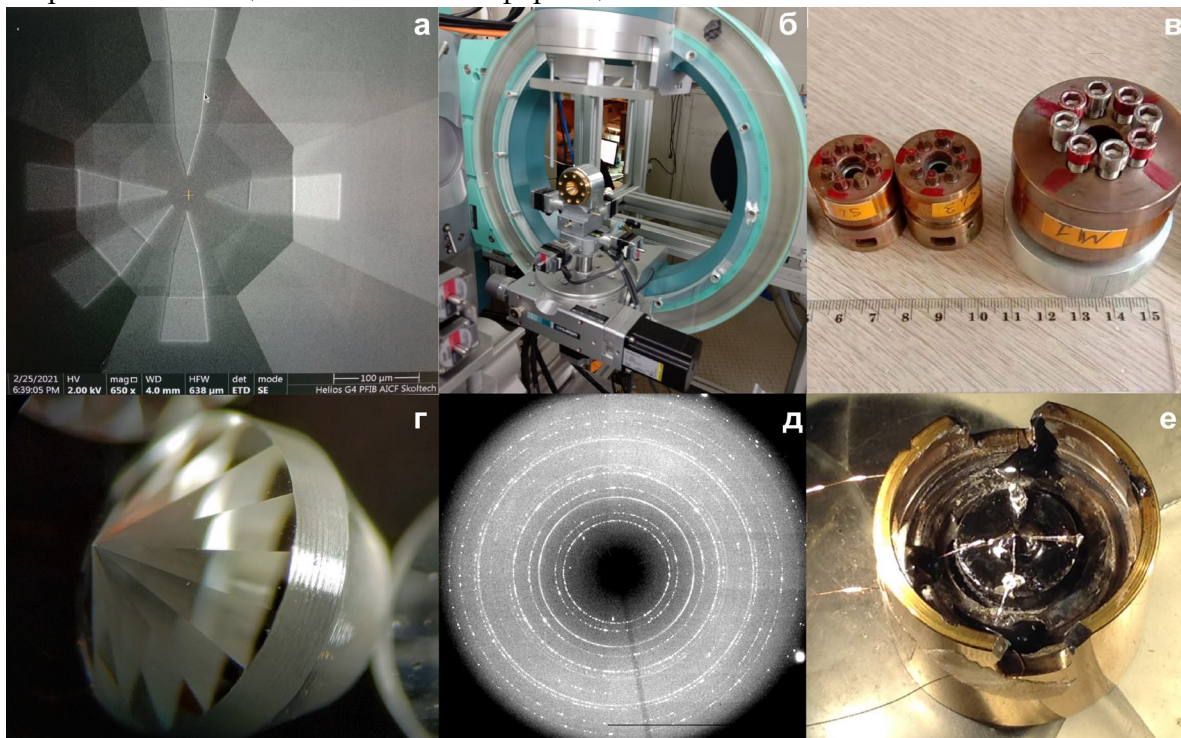


Рис. 4. (в цвете онлайн). Элементы алмазных камер высокого давления и техники эксперимента. (а) Система с пятью платиновыми электродами, нанесенными фокусированным ионным пучком на поверхность алмазной наковальни. (б) Камера высокого давления, установленная на гониометре для синхротронной съемки (Курчатовский источник синхротронного излучения). (в) Бронзовые камеры высокого давления различного типа и размера. (г) Алмазная наковальня с коническим основанием, изготовленная ФГБНУ 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 четырехэлектродной системой и медными проводами для исследования электротранспортных характеристик гидридов.

Дифракция рентгеновского излучения (Рисунок 4б,д) дает возможность определить содержание водорода косвенным методом, используя уравнение состояния вещества, исследованное в некотором диапазоне давлений, и сделать предположения о структуре водородной подрешетки, для чего используется сопоставление с наиболее термодинамически выгодными структурами, найденными эволюционными алгоритмами, основанными на расчетах в рамках теории функционала электронной плотности (DFT). Нужно отметить легкость и точность расчета дифракционных спектров по известной кристаллической структуре, тогда как расчеты критической температуры сверхпроводимости, спектров комбинационного рассеяния (рамановских спектров) или отражательной способности образцов являются трудоемкими и

сильно зависят от технических параметров расчета, таких как псевдопотенциал, и больше подходят для подтверждения предполагаемой структуры, но не для ее 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. Эти методы, успешно развитые для исследования металлизации водорода [41–44], дают ограниченное количество информации и требуют проведения трудоемких расчетов. В последнее время делаются попытки сопоставления детектируемых в некоторых случаях рамановских сигналов от образцов в алмазных ячейках с ожидаемыми спектрами металлических супергидридов [67]. Это достаточно рискованное занятие, так как для металлов речь идет о сложных расчетах резонансных рамановских спектров, а диэлектрические микропримеси и нанопленки оксидов, гидроксидов и др., органических смол, используемых в конструкции алмазных ячеек, дают сопоставимый или более сильный рамановский 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 запрещенной зоны соединений, величину и зависимость от температуры сверхпроводящей щели, сопоставить рассчитанную электронную зонную структуру с экспериментальными данными [43,68,69]. Важным требованием для реализации этих методов является чистота алмазов, низкое содержание азота, дефектов и примесей, низкая люминесценция. Все эти требования выполняются для синтетических алмазов, произведенных методами HPHT и CVD. Для уменьшения поглощения алмазные наковальни могут быть частично просверлены [70].

Исследование электротранспортных характеристик (Рисунок 4а,е) позволяет выяснить тип проводимости гидрида, величины критических параметров сверхпроводящего состояния (T_c , I_c , B_{c2}), электрическое сопротивление в нормальном состоянии. В ряде случаев, используя формулу Блоха–Грюнейзена, можно оценить температуру Дебая [71,72]. По экспериментальной сжимаемости $V^{-1}dV/dP$, вычисляемой из уравнения состояния, можно также получить некоторые механические параметры и с использованием 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 будет сопоставление с известными структурами бинарных интерметаллидов, образованных атомами с сильно отличающимися радиусами. Такой подход успешно применен в теоретическом исследовании клатратного $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ (предсказанная T_c до 473 К [27]) и при экспериментальном обнаружении Eu_8H_{46} [38] и Ba_8H_{46} [73], 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 R. Kishoi с коллегами [74,75]. Авторы изучали вопрос о плотнейшей упаковке шаров различного радиуса в трехмерном 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 (A и B) авторами было найдено, что при большом r_A/r_B наиболее оптимально пространство заполняется клатратными структурами при соотношениях $A:B = 1:12, 1:10, 1:9$ и $1:6$. Полигидриды многих элементов действительно имеют такие стехиометрии. К сожалению, точное соотношение эффективных радиусов атомов водорода и гидридообразующего элемента само зависит как от давления, так и от зарядов на атомах, что не позволяет напрямую применять результаты этих работ. Тем не менее, они служат математическим обоснованием образования полигидридов при высоком давлении.

4. Техника эксперимента

В 1959 г. алмазные наковальни были впервые применены для создания сверхвысоких давлений в специальных камерах [76]. Использование алмаза, оптически прозрачного (до 220 нм, запрещенная зона 5.5 эВ) и самого твердого из известных материалов, открыло широкие возможности как для повышения диапазона исследуемых давлений, так и для применения оптических методов исследования и изменения состояния вещества. Существенным усовершенствованием алмазной наковальни стало добавление в 1978 г. серии скосов в окрестности рабочей площадки алмаза, сглаживающих ее форму [77]. Это усовершенствование позволило систематически достигать давлений 100–200 ГПа и проводить рутинные эксперименты со множеством материалов. В частности, множество работ в 1970–2000 гг. было посвящено изучению поведения чистых элементов под давлением. С точки зрения сверхпроводимости, проведенные исследования выявили 22 элемента, переходящих в сверхпроводящее состояние под давлением, в дополнение к известному 31 сверхпроводящему при нормальном давлении элементу [78]. Эти открытия привели к пониманию того факта, что повышение давления, вообще говоря, способствует проявлению и усилению сверхпроводящих свойств, критические температуры при сжатии часто увеличиваются, а поведение функции $T_c(P)$ нелинейно и часто дарит сюрпризы (например, у NbTi [79]).

Конструкция алмазных ячеек включает в себя:

- (1) гаскету (c-BN, MgO, CaF₂, Re, W, Al, Be, ...), т.е. керамическую или металлическую пластину с отверстием, служащую стенками камеры, где создается высокое давление;
- (2) среду, передающую давление к образцу (H₂, Ar, Ne, He, органические жидкости, аминоборан 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), нанесенный на 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 электродов используется литография, фокусированный ионный пучок, магнетронное напыление или осаждение из газовой фазы (PVD);
- (6) алмазные наковальни (как правило, синтетические, Рисунок 4г), форма и размер кюлеты которых в основном определяют максимальное давление, развиваемое в алмазной камере. Специальные формы алмазных наковален на площадке в несколько микрон позволяют создавать давление до тысячи гигапаскалей [80]. Для улучшения характеристик поверхность кюлеты алмазных наковален может быть изменена с использованием травления фокусированным ионным пучком (Xe 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 мегабара (100 ГПа) практически всегда требуют их замены или переточки;
- (7) посадочные основания («ситы», seats) для алмазных наковален, которые с минимальной деформацией передают и распределяют усилие от камеры на наковальни. Как правило, изготавливаются из карбида вольфрама и нитрида бора. Наилучшими характеристиками обладают ситы с коническим посадочным местом под наковальни [81].
- (8) собственно цилиндр и поршень алмазной камеры, сделанные из бериллиевой или титановой бронзы либо специальной немагнитной стали, а также винты и пружины для создания и плавной передачи усилия

(Рисунок 4в,е). Материал для ячеек должен быть одновременно максимально твердым, немагнитным и имеющим минимальное тепловое расширение. Подходящими сплавами являются бериллиевая и титановые бронзы, сплавы NiCrAl, весьма сложные для фрезерования и токарной обработки.

Самым важным этапом в процессе получения супергидридов является синтез в условиях лазерного нагрева. Авторы данной статьи в качестве источника водорода систематически используют твердый комплекс аммиака с гидридом бора NH_3BH_3 (аминоборан, АВ) [82–84], который разлагается на водород и аморфный полимер $[\text{NBH}_x]_n$ при температуре выше 200–250 °С [85,86]. В принципе, синтез гидридов можно проводить при низкой температуре в 250–400 °С, хотя более распространенным является нагрев до 1000–1500 °С, так как при этом образец нагревается и насыщается водородом более равномерно. Нагрев металлической мишени ускоряет ее реакцию с водородом с образованием гидрида, стабильного при данной температуре и давлении. Важно, чтобы образец был подвешен между наковальнями без их касания (структура типа «сэндвич», АВ/образец/АВ или АВ/образец/электроды). Дело в том, что алмаз обладает крайне высокой теплопроводностью, и если образец оказывается прижат к одной из наковален, его эффективный лазерный нагрев оказывается невозможен.

5. Особенности сверхпроводящих свойств полигидридов

Высокотемпературная сверхпроводимость в различных гидридах под давлением, существование которой предсказал Нил Ашкрофт [87], была затем обнаружена во множестве соединений с использованием расчетов DFT. На сегодняшний день более 90–95% работ, посвященных гидридам — это по-прежнему теоретические исследования. Важно отметить, что практически во всех случаях расчеты из первых принципов приводили к завышенной оценке для критической температуры сверхпроводимости (Таблица 1) из-за неучета ангармонизма колебаний подрешетки водорода, а также из-за возможного увеличения эффективного кулоновского псевдопотенциала μ^* до 0.2 (обычно в расчетах принимается $\mu^* = 0.1\text{--}0.15$).

Таблица 1. Наивысшие критические температуры некоторых гидридных сверхпроводников, полученные экспериментально и теоретически (при $\mu^* = 0.1$). Приведенные теоретические значения T_c были получены до публикации экспериментальных работ. Сравнение в таблице носит иллюстративный характер, так как сложно найти данные, относящиеся к одному и тому же давлению.

Соединение	Экспериментальное давление, ГПа	Расчетная T_c , К	Найденная T_c , К
$Im\bar{3}m\text{-H}_3\text{S}$	150	200 [11]	203 [3]
$Fm\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$	160	286 [14,15]	250 [4]
$P6_3/mmc\text{-YH}_9$	200	303 [15,88]	243 [26]
$Im\bar{3}m\text{-YH}_6$	170	270 [89]	224 [25]
$Fm\bar{3}m\text{-ThH}_{10}$	170	221 [90]	161 [22]
$P6_3/mmc\text{-UH}_7$	70	46 [21]	8 [40]
$F\bar{4}3m\text{-PrH}_9$	150	56 [31]	6 [20]
$P6_3/mmc\text{-CeH}_9$	110	117 [23,24]	~90 [91]
$Fm\bar{3}m\text{-CeH}_{10}$	100	168 [92]	~115 [91]
$c\text{-SnH}_x$	190	81–97 [93]	76 [94]
PH_x	200	~100 [95]	100 [96]
$Pm\bar{3}n\text{-AlH}_3$	110	>24 [97,98]	<4 [98,99]
$Im\bar{3}m\text{-CaH}_6$	170	220–235 [100]	215 [101]

Сверхпроводящие свойства металлических и ковалентных гидридов отличаются рядом аспектов. Одной из особенностей ковалентных гидридов является нелинейная зависимость электрического сопротивления в нормальном состоянии от температуры, которая наблюдается как для H_3S [3], так и для CSH_x [32]. Это

не позволяет даже приблизительно оценить температуру Дебая, используя электрическое сопротивление в нормальном состоянии и формулу Блоха–Грюнайзена [71,102]. Другой особенностью ковалентных гидридов являются относительно низкие верхние критические магнитные поля. Так, для комнатного сверхпроводника CSH_x с $T_C = +13\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ экстраполированное значение $B_{C2}(0) \sim 70\text{ Т}$, тогда как у более «слабых» сверхпроводников LaH_{10} , YH_6 и YH_9 с $T_C < 250\text{ К}$ оно превышает 100–120 Т. Для сравнения, большие значения $B_{C2}(0)$ — до 300 Т (экстраполяция) — могут быть достигнуты лишь в некоторых железосодержащих пниктидах, например в $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$ ($T_C = 49\text{ К}$) [103].

Работы групп И. Эрреа и А. Бергары [99,104-106] привели к пониманию большого вклада ангармонизма колебаний водородной подрешетки в термодинамическую стабильность и сверхпроводимость полигидридов и, в меньшей степени, полидейтеридов. Используя метод стохастического самосогласованного гармонического приближения (SSCHA), они смогли найти ответы на множество вопросов, включая вопрос о том, почему T_C дейтерида палладия PdD выше, чем для соответствующего гидрида PdH , и вопрос о неожиданной стабильности декагидрида LaH_{10} , который в гармоническом приближении должен распадаться ниже 210 ГПа, а в эксперименте 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 счет «заковки» мягких фононных мод), а логарифмическая частота увеличивается на 40–50% (300–350 К) по сравнению с гармоническим приближением. Такое снижение T_C оказывается критическим для низкотемпературных сверхпроводников (например, AlH_3 [98]), в которых ангармонические эффекты практически подавляют СП.

Таблица 2. Сравнение параметров сверхпроводящего состояния гидридов в гармоническом и ангармоническом приближении. Таблица иллюстрирует важность учета ангармонизма при исследовании гидридов.

Соединение (давление, ГПа)	λ (гарм.)	λ (ангарм.)	$\omega_{\log}$, К (гарм.)	$\omega_{\log}$, К (ангарм.)	T_C , К (гарм.)	T_C , К (ангарм.)	T_C , К (эксп.)
$\text{Im}\bar{3}m\text{-H}_3\text{S}$ (200) [104]	2.64	1.84	1049	1078	250	194	190
$\text{Fm}\bar{3}m\text{-LaH}_{10}$ (214) [105]	3.42	2.06	851	1340	249	238	245
$\text{Im}\bar{3}m\text{-YH}_6$ (165) [25]	2.24	1.71	929	1333	272	247	224
$\text{Pm}\bar{3}n\text{-AlH}_3$ (110) [99]	0.95	0.52	485	1050	31	15	<4
PdH (0) [106]	1.55	0.4	205	405	47	5	9

Основным недостатком метода SSCHA является трудоемкость вычислений. Расчет ангармонической функции Элиашберга для одного соединения может занимать до нескольких месяцев. В ряде недавних работ был реализован другой подход к учету ангармонических поправок, основанный на использовании машинно-обучаемых потенциалов и молекулярной динамики сверхячеек полигидридов, содержащих ~1000 атомов [38,107-111]. 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 [112,113] имеется один неопределенный 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 недостаточны для объяснения завышения T_C в теоретических расчетах, в ряде работ [25,114,115] было предположено, что μ^* в гидридах под давлением может принимать существенно более высокие значения: 0.2–0.5. Точное значение μ^* существенно влияет на критическую температуру и другие параметры

сверхпроводника, поэтому корректное вычисление этого параметра является достаточно важным. На сегодняшний день самым распространенным методом учета влияния кулоновского взаимодействия на сверхпроводимость является так называемый метод DFT для сверхпроводящих соединений (SCDFT), основанный на решении уравнений Кона–Шема для параметра порядка [116,117]. Успешно примененный для многих сверхпроводников (Nb [118], MgB₂ [119], V₃Si [120], H₃S [121]), этот метод тем не менее дает заниженные величины T_C (и, тем самым, завышенные для μ^*) для многих супергидридов, например, для YH₆ [25], YH₉ [40], LaH₁₆ [114]. Определенный прогресс связан с недавним внедрением нового обменно-корреляционного функционала SPG2020 [120], который дает лучшее приближение к экспериментальным значениям (Таблица 3). Но только систематическое применение полностью анизотропного метода SCDFT и сравнение результатов расчетов с экспериментальными T_C может дать нам в будущем понимание того, какие же действительно значения может принимать кулоновский псевдопотенциал в гидридах при высоком давлении.

Таблица 3. Сравнение результатов расчета критической температуры в рамках теории DFT для сверхпроводимости (SCDFT) и эксперимента. Таблица иллюстрирует расхождение (занижение) теоретических T_C (SCDFT).

Соединение (давление в ГПа)	T_C , К (LM 2005)	T_C , К (SPG 2020)	T_C , К (эксп.)
$Im\bar{3}m$ -H ₃ S (200) [121]	180	-	190
$Im\bar{3}m$ -YH ₆ (165) [25]	156	181	224
$P6_3/mmc$ -YH ₉ (200) [26,40]	179	246	243
$Fm\bar{3}m$ -LaH ₁₀ (214) [105]	210	-	245
$P6/mmm$ -LaH ₁₆ (200) [114]	156	-	241*

*Гармоническое приближение, стандартный расчет с использованием уравнений Элиашберга.

Причина еще одной важной поправки к температуре сверхпроводящего перехода — анизотропия сверхпроводящей щели. В большинстве ранних работ 2010–2018 г. уравнения Мигдала–Элиашберга решались в изотропном приближении, без учета ангармонизма, и с эмпирическими значениями $\mu^* = 0.1$ – 0.15 . Однако уже в 2015 г. было обнаружено, что учет анизотропии поверхности Ферми, электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействия в энергетическом пространстве во многих гидридах приводит к повышению температуры СП перехода на ~ 20 – 30 К [89,121-123] по сравнению с изотропным расчетом. Было показано, что $Fm\bar{3}m$ -YH₁₀ демонстрирует существенную анизотропию щели $\Delta \pm 5$ meV, а $Im\bar{3}m$ -YH₆ имеет даже две сверхпроводящих щели: 32 и 50 мэВ [89]. В более поздней работе Wang et al. [123] было найдено, что и $Fm\bar{3}m$ -LaH₁₀ имеет существенно анизотропную основную сверхпроводящую щель, 46 ± 5 meV, и небольшую дополнительную щель $\Delta_2 \approx 6.2$ meV. 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 величины плотности протекающего электрического тока J_C . Как было впервые показано авторами этой статьи в нескольких работах [22,25,111], экстраполированная критическая плотность тока $J_C(0)$ достигает в гидридах очень больших величин — от 10 до 100 кА/мм² — которые сопоставимы или превосходят критическую плотность тока для всех известных на сегодня типов сверхпроводников. При оценке критической плотности тока нужно обратить внимание на толщину образца, помещенного между алмазными наковальнями. Эта толщина не превышает расстояния между рабочими поверхностями алмаза, определяемого по интерференции видимого света. При давлениях выше 100 ГПа расстояние между наковальнями составляет порядка 1 мкм при диаметре образца около 20–40 мкм и протекающем токе в несколько ампер при гелиевой температуре. Дополнительный учет возможного лабиринтного характера протекания тока может быть проведен исходя из теоретических расчетов нормального сопротивления гидридов с использованием пакета EPW [124-126]. Расчеты показывают, что благодаря сильному

электрон-фононному взаимодействию удельное электрическое сопротивление гидридов весьма высоко и находится на уровне таких материалов как ртуть, константан и нихром. Используя для оценки формулу ван дер Пау [127,128], можно получить эффективную толщину образцов гидридов YH_6 или $LaYH_{20}$ в 0.5–0.75 мкм, что еще больше увеличивает оценку критической плотности тока в супергидридах.

Исследования гидридов в последние годы все больше смещаются в область тройных систем, таких как $C-S-H$ [48,129] и $Y-Pd-H$ [67], в связи с чем нужно сказать несколько слов о сверхпроводимости в тройных системах. Как было недавно показано авторами для системы $La-Y-H$ [111], при синтезе гидрида из сплава $La-Y$ оба атома оказываются случайно распределены по общим позициям в металлической подрешетке. В спектре рентгеновской дифракции наблюдается набор линий, характерных для чистого бинарного гидрида одного из компонентов (например, LaH_{10}) с измененным объемом подрешетки и никаких дополнительных линий от подрешетки второго компонента сплава не обнаруживается. В связи с этим разупорядочением ширина сверхпроводящего перехода соединений существенно увеличивается — до десятков градусов (10–50 К). Такое уширение — ожидаемый эффект для всех сложных систем с большим числом атомов, который в будущем сузит область потенциальных 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 стартовых материалов, содержащих различные примеси, загрузка ячеек проводилась в инертной атмосфере и в атмосфере воздуха, а источником водорода был как аминоборан, так и газообразный водород. Разными авторами использовалось различное 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 неправдоподобными теории о том, что незначительные примеси углерода, бора, азота в узких концентрационных пределах способны резко увеличивать критические температуры сверхпроводимости в гидридах посредством их легирования [51,52]. Незначительное влияние немагнитных примесей на сверхпроводимость может быть исследовано напрямую и было выполнено, например, в группе W. Chen, X. Huang и Tian Cui [130] для легированного углеродом LaH_{10}/C или алюминием LaH_{10}/Al . Ими было показано, что T_C в этом случае уменьшается лишь на ~5-10 К.

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		Научная группа
	T_C , К		
$Im\bar{3}m-H_3S$	204	Майнц (А. Дроздов, ... М. Еремец) [3]	
	190	Осака (М. Einaga, ... К. Shimizu) [131]	
	183	Университет Дзилинь (X. Huang и др.) [132]	
	260	Иллинойс (М. Somayazulu, ... R. J. Hemley) [5]	
$Fm\bar{3}m-LaH_{10}$	250	Майнц (А. Дроздов, ... М. Еремец) [4]	
	250	Пекин (Fang Hong и др., ИФ КАН) [133]	
	245	Университет Дзилинь (W. Chen, ... X. Huang)	
	224	Москва (И. Троян и др. [25])	
$Im\bar{3}m-YH_6$	227	Майнц (P. Kong, ... М. Еремец [26])	
	211	Университет Дзилинь (W. Chen, ... X. Huang)	
	75	Пекин (Fang Hong и др., ИФ КАН) [94]	
$c-SnH_4$	70–90	Москва (И. Троян)	
	243	Майнц (P. Kong, ... М. Еремец [26])	
$P6_3/mmc-YH_9$	237	Москва (И. Троян, Д. Семенов и др.)	
	230	Бристоль (J. Buhot и др. [134])	
	215	Университет Дзилинь (L. Ma, ... Y. M. Ma) [101]	
$Im\bar{3}m-CaH_6$	195–210	Пекин (Z. W. Li и др., ИФ КАН) [135]	

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. J. E. Hirsch, F. Marsiglio, M. Dogan и M. L. Cohen [72,136-139] высказали определенные сомнения в существовании сверхпроводимости в гидридах и в том, что она может быть описана в рамках электрон-фононного механизма спаривания. Основные аргументы авторов относятся к малой ширине сверхпроводящих переходов в гидридах, недостаточно большому уширению СП переходов в приложенном магнитном поле, а также отсутствию четких доказательств наличия диамагнитного экранирования и эффекта Мейснера–Оксенфельда [140] для гидридов. Последнее неудивительно из-за весьма ограниченного спектроскопическими и рентгено-дифракционными методами набора доступных инструментальных техник исследования микроскопических образцов при сверхвысоком давлении. Сравнительно хорошо оказалась разработана техника напыления электродов и проведения электрических измерений в алмазных ячейках. Чувствительность детектирования сверхпроводящего перехода четырехконтактным методом Ван дер Пау [127,128] пропорциональна L/S [м^{-1}], где L – характерный размер (диаметр) образца, S – средняя площадь поперечного сечения, тогда как изменение магнитного поля в окрестности образца пропорционально объему образца $L \times S$ [м^3]. Поэтому резистивные измерения хорошо поддаются миниатюризации, а магнитные измерения микронных образцов представляют собой технически очень сложную проблему. В последнее время были разработаны новые многообещающие методы исследования диамагнитного экранирования, основанные на детектировании флюоресценции азотных NV-центров, созданных на поверхности алмазной наковальни (Рисунок 5в), а также на использовании высокочастотного тока для одновитковых катушек, напыленных на кюлету (рабочую грань) алмазной наковальни в непосредственной близости от образца (Рисунок 5а,б).

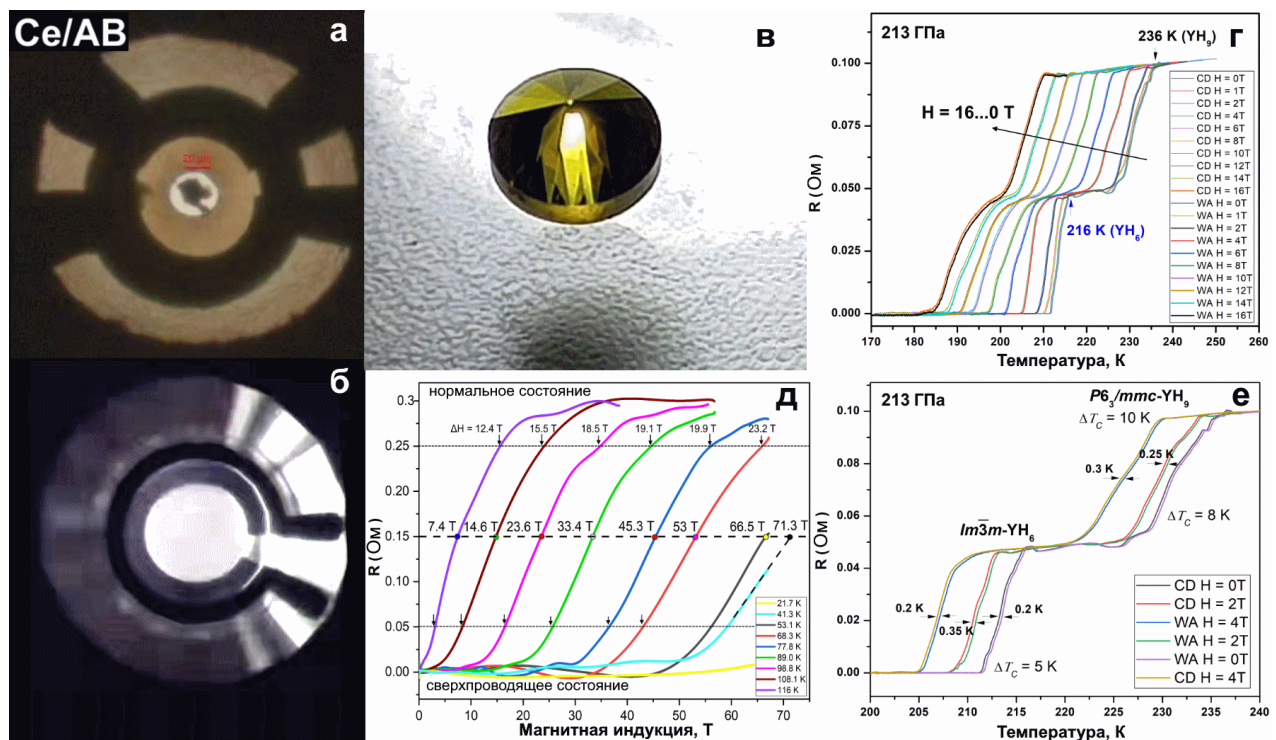


Рис. 5. (в цвете онлайн). (а, б) Одновитковые катушки, напыленные на алмазные наковальни в непосредственной близости от образца, после загрузки (а) и до загрузки (б). (в) Алмазная наковальня, легированная азотом с NV-центрами. (г) Уширение переходов в магнитном поле в двухфазном образце $\text{YH}_6 + \text{YH}_9$ при 213 ГПа. (д) Уширение сверхпроводящих переходов в образце $(\text{La,Nd})\text{H}_{10}$, содержащем 7–9 молярных % неодима, исследованное в сильных импульсных магнитных полях до 70 Т [40]. (е) Гистерезис сверхпроводящих переходов в двухфазном образце $\text{YH}_6 + \text{YH}_9$ при 213 ГПа в процессе охлаждения (CD) и нагрева (WA).

Критика малой ширины СП переходов [54] адресована в первую очередь к результатам Snider et al. [31] измерений CSH_x , где, действительно, сверхпроводящий переход смещался на 20 К, практически не уширяясь, в поле 9 Тесла. Нужно отметить, что сомнения J. Hirsch и F. Marsiglio, относящиеся к ширине сверхпроводящих переходов, могут быть частично разрешены, если мы учтем, что супергидриды металлов обладают очень высокими значениями верхнего критического поля ($B_{C2}(0)$ более 100–150 Т), тогда как большинство исследований в постоянном магнитном поле относятся 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, дающие многоступенчатые переходы в СП состояние. Более подробный анализ данных для YN_6 , YN_9 , $(\text{La}, \text{Nd})\text{N}_{10}$ показывает (Рисунок 5г,д,е), что сверхпроводящие переходы в исследованных нами гидридах существенно уширяются в магнитных полях, а их начальная ширина определяется качеством монокристаллов, 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, где уширение обусловлено беспорядочным расположением одного типа атомов в структуре. Так же важно отметить, что малое уширение СП переходов нельзя назвать эксклюзивным свойством сверхпроводящих гидридов. Крайне незначительное уширение вплоть до самых низких температур показывают многие железосодержащие сверхпроводники, в частности, представители класса 11 [141-143].

Одним из важнейших аргументов в пользу электрон-фононной природы сверхпроводимости в гидридах является изотопический эффект, проявляющийся в уменьшении температуры сверхпроводящего перехода при замене водорода на дейтерий в структуре соединения. Этот эффект наблюдался для H_2S [3], LaH_{10} [4], YN_6 [25], YN_9 [26], CeH_{9-10} [91], $(\text{Pd}, \text{Y})\text{H}_x$ [67] 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. Определенную 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 не совпадают в еще большей степени. По этой причине сравнение T_C для гидридов и дейтеридов при одном и том же давлении иногда является некорректным, так как они могут иметь разную структуру. Другим фактором 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 $B_{C2}(0)$ может быть оценено исходя из интерполяционных формул, найденных J.P. Carbotte [144], и, как правило, оно существенно меньше, чем в гидридах; существует критический ток, значение которого также зависит от напряженности магнитного поля. При снижении давления кристаллическая структура супердейтеридов сначала искажается, критическая температура СП перехода заметно снижается, а затем соединение разлагается с образованием низших дейтеридов и D_2 .

Таким образом, в сверхпроводящих гидридах наблюдаются в совокупности следующие свойства:

- (1) изотопический эффект при замене водорода на дейтерий, $\alpha = 0.3-0.6$;
- (2) наличие резкого (в пределах нескольких градусов К) падения электрического сопротивления в 10^3-10^5 раз до нескольких мОм при определенной температуре (T_C), одинаковой в циклах нагрева и охлаждения;
- (3) наличие зависимости критической температуры T_C от приложенного магнитного поля, линейной при низких полях $B_{C2} \sim |T-T_C|$;
- (4) наличие критического тока I_C , зависящего от приложенного магнитного поля и температуры;

- (5) колоколообразная форма зависимости критической температуры от давления, соответствующая при низких давлениях искажению высокосимметричной структуры, а при высоких — уменьшению константы электрон-фононного взаимодействия за счет высокочастотного сдвига мягких фононных мод;
- (6) уширение сверхпроводящих переходов в магнитном поле (особенно в сильных импульсных полях);
- (7) уширение сверхпроводящих переходов в тройных гидридах (ширина перехода до 30-50 К) за счет разупорядочения структуры;
- (8) существенное подавление T_C в гидридах парамагнитными примесями (например, Nd, 1 ат. % дает $\Delta T_C \approx -10$ К) и незначительное влияние на T_C немагнитных примесей (C, Al, Be);
- (9) диамагнитное экранирование, вероятно, зарегистрированное в ряде экспериментов для H_3S , CSH_x , LaH_{10} , а также CeH_9 ;
- (10) обращение отражательной способности в единицу в инфракрасном диапазоне при энергиях падающего излучения $\sim 2\Delta$.

Наиболее последовательно и непротиворечиво все указанные свойства объяснимы с точки зрения сверхпроводимости, также ожидаемой из первопринципных расчетов. На сегодняшний день известны лишь единичные отклонения (например, линейная зависимость $B_{C2}(T)$ во всем 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 предложено не было.

7. Направления будущих исследований

Что рационально в критике J. Hirsch и F. Marsiglio, так это то, что гидриды должны быть исследованы более подробно. На данный момент, базовые параметры электрон-фононного взаимодействия (константа ЭФВ λ , величина сверхпроводящей щели Δ , функция Элиашберга $\alpha^2F(\omega)$, логарифмическая частота $\omega_{\log}$, кулоновский псевдопотенциал μ^*) в этих соединениях известны в основном только из первопринципных расчетов. Очевидно, будущие исследования должны будут заполнить этот пробел. Есть несколько перспективных подходов для экспериментального исследования параметров сверхпроводящего состояния полигидридов, которые могут быть реализованы в алмазных ячейках высокого давления.

А. Фемтосекундная спектроскопия отражения. Данный метод может позволить напрямую экспериментально определить константу электрон-фононного взаимодействия по скорости релаксации электронной температуры, как это было сделано, например, для простых металлов и интерметаллидов [145]. Сложностью в данном подходе является нелинейная оптическая характеристика алмазов, приводящая к дефокусировке фемтосекундного импульса.

Б. Инфракрасная спектроскопия отражения в широком диапазоне энергий при низких температурах. Этот метод позволяет напрямую определять величину сверхпроводящей щели Δ и ее температурную зависимость $\Delta(T)$. Данный метод был эффективно использован для H_3S в 2017 г. [69]. Его недостатком является необходимость использования больших образцов, 70–150 мкм, что в свою очередь ведет к ограничениям по максимальным давлениям (<175 GPa) в ячейках. Тем не менее, LaH_{10} , YN_6 , ThH_{10} и CeH_{9-10} являются первоочередными целями для этого метода.

В. Сверхсильные импульсные магнитные поля (до 70–80 Т). Эта техника стала применяться для ячеек с алмазными наковальнями сравнительно недавно (работы 2019–2020 гг. по H_3S и LaH_{10} [146,147]). Метод позволяет существенно уменьшить степень неопределенности при экстраполяции верхнего критического магнитного поля $B_{C2}(0)$, построить магнитную фазовую диаграмму до самых низких температур и проверить, какой модели следует зависимость $B_{C2}(T)$. Сложностью в этом случае является необходимость

проводить измерения при высоких частотах (1–50 кГц) в миниатюрных алмазных ячейках ($d = 15$ мм) из специальной стали. Метод предъявляет серьезные требования к минимизации паразитной емкости и индуктивности в электродной системе алмазной ячейки.

К сожалению, доступные сейчас импульсные магнитные поля (70–80 Т) все еще недостаточно сильны, чтобы полностью подавить сверхпроводимость в наиболее интересных супергидридах, для которых $B_{C2}(0)$ превышает 120–140 Т. Поэтому данная техника наиболее эффективна для соединений с небольшими $T_C \sim 100$ –150 К, тогда как для H_3S и LaH_{10} полученные кривые $B_{C2}(T)$ находятся все еще на линейном участке даже при самых сильных доступных магнитных полях.

Г. Спектроскопия андреевского отражения и микроконтактная спектроскопия [148] - перспективные методы исследования, которые позволяют определять не только величину СП щели $\Delta(T)$, но и ее анизотропию в том случае, если имеется несколько щелей одновременно. Данный метод был недавно успешно использован для установления анизотропного характера сверхпроводящей щели в металлическом иттрии при высоком давлении [149]. Авторы выяснили, что иттрий при высоком давлении имеет две сверхпроводящих щели, около 3.6 мэВ и 0.5 мэВ, причем отношение $2\Delta/kT_C$ достигает 8.2, что говорит в пользу механизма сверхпроводимости с сильной связью. Сложность такого рода исследования состоит в том, что андреевский контакт должен быть наноразмерным, что сложно проконтролировать при сжатии и нагреве образца в алмазной камере.

Таким образом, дизайн будущих экспериментальных исследований в области гидридной сверхпроводимости должен включать монокристалльную дифракцию в алмазных ячейках высокого давления; отражательную спектроскопию IR/UV/vis 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 $B_{C2}(T)$, $J_C(T)$, магнитосопротивления, эффекта Холла и андреевского отражения; и измерения магнитной восприимчивости, $\mu_0 H_{C1}(T)$ и характера магнитного упорядочения методом рентгеновского кругового дихроизма в магнитном поле (XMCD) в супергидридах лантаноидов (Nd, Sm, Gd, Eu, ...). С теоретической точки зрения будущие работы будут включать расчеты с машинно-обученными потенциалами межатомного взаимодействия для термодинамических расчетов при конечных температурах, с учетом ангармонизма для суперячеек, содержащих 100–150 атомов, расчеты сверхпроводимости и сопротивления в нормальном состоянии с учетом ангармонизма, анизотропии электрон-фононного взаимодействия и с первопринципными расчетами вклада кулоновского взаимодействия методом SCDFТ.

Более сложные эксперименты по использованию сверхпроводящих гидридов включают создание проводящих структур на поверхности алмазной наковальни, например, создание S–N–S-интерфейсов с диэлектрическим промежутком около 1–10 нм между супергидридными электродами и СКВИД магнетометров, создание многослойных интерфейсов путем послойного осаждения различных металлов и окислов, размещение на алмазе микротермометров и микронагревателей для измерения скачка теплоемкости, а также создание 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 расчетов.

8. Заключение

За 6 лет исследований (2014–2020 гг.) после предсказания и последовавшего экспериментального открытия уникальных свойств H_3S [3] полигидриды стали сложившимся новым классом сверхпроводящих материалов с рекордными критическими параметрами. Нет сомнений, что в этой области нас ждет еще множество захватывающих открытий. Водород — идеальный элемент для реализации высокотемпературной сверхпроводимости с электрон-фононным механизмом. Нужно только найти такие полигидриды, которые требовали бы приложения лишь небольшого давления, но сохраняли при этом рекордно высокие критические температуры. Большой потенциал в этом направлении есть у гибридных метастабильных материалов, сочетающих в себе как ковалентные связи, так и подрешетку 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 программных пакетов Quantum Espresso и EPW для первопринципных расчетов критических параметров сверхпроводящего состояния кристаллов. Нужно также отметить разработчиков пакета SSCHA за их вклад в понимание важности ангармонических эффектов в гидридах при сверхвысоких давлениях.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. И. А. Троян благодарит Российский научный фонд (РНФ), проект 19-12-00414. А. Р. Оганов благодарит Российский научный фонд (РНФ), проект 19-72-30043, за финансовую поддержку проекта. Д. В. Семенов благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), проект 20-32-90099. Работа А.В. Садакова, О.А. Соболевского и В.М. Пудалова проводилась в рамках выполнения Госзадания ФИАН (проект № 0023-2019-0005 “Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов”). Авторы выражают благодарность Вухао Чену (Wuhao Chen, Jilin University) за предоставленные фотографии алмазных наковален, а также Игорю Гришину (Сколтех) за вычитку и редактуру текста статьи.

Список литературы

1. Wilson M N. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **22** 3800212 (2012).
2. Schilling A et al. *Nature* **363** 56-58 (1993).
3. Drozdov A P et al. *Nature* **525** 73-76 (2015).
4. Drozdov A P et al. *Nature* **569** 528-531 (2019).
5. Somayazulu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001 (2019).
6. Oganov A R et al. *J. Chem. Phys.* **124** 244704 (2006).
7. Glass C W et al. *Comput. Phys. Commun.* **175** 713-720 (2006).
8. Oganov A R et al. *Acc. Chem. Res.* **44** 227-237 (2011).
9. Lyakhov A O et al. *Computer Phy. Commun.* **184** 1172-1182 (2013).
10. Oganov A R et al. *Nature* **457** 863-867 (2009).
11. Duan D et al. *Sci. Rep.* **4** 6968 (2014).
12. Kong P P et al. *Beijing, China* p 347 (2017).
13. Geballe Z M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 688–692 (2018).
14. Liu H et al. *PNAS* **114** 5 (2017).
15. Peng F et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** 107001 (2017).
16. Masafumi Sakata M E et al. *Sci. Technol.* **33** 114004 (2020).
17. Kuzovnikov M A. in *ELBRUS 2021*.
18. Pépin C M et al. *Science* **357** 382 (2017).

19. Zhou D *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2803–2811 (2020).
20. Zhou D *et al.* *Sci. Adv.* **6** eaax6849 (2020).
21. I. A. Kruglov *et al.* *Sci. Adv.* **4** eaat9776 (2018).
22. Semenok D V *et al.* *Mater. Today* **33** 36-44 (2019).
23. Salke N P *et al.* *Nat. Commun.* **10** 4453 (2019).
24. Li X *et al.* *Nat. Commun.* **10** 3461 (2019).
25. Troyan I A *et al.* *Adv. Mater.* **33** 2006832 (2021).
26. Kong P *et al.* *Nat. Commun.* **12** 5075 (2021).
27. Sun Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **123** 097001 (2019).
28. Xie H *et al.* *J. Phys. Condens. Matter* **31** 245404 (2019).
29. Liang X *et al.* *Phys. Rev. B* **99** 100505 (2019).
30. Sukmas W *et al.* *J. Alloys Compd* **849** 156434 (2020).
31. Semenok D V *et al.* *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **24** 100808 (2020).
32. Snider E *et al.* *Nature* **586** 373-377 (2020).
33. Cataldo S D *et al.* *arXiv: 2102.11227* (2021).
34. Gao M *et al.* *arXiv: 2106.07322* (2021).
35. Belli F *et al.* *arXiv: 2103.07320* (2021).
36. Bi T *et al.* *The Search for Superconductivity in High Pressure Hydrides.* (2019).
37. Zurek E *et al.* *J. Chem. Phys.* **150** 050901 (2019).
38. Semenok D V *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 32-40 (2021).
39. Chen W *et al.* *Nat. Commun.* **12** 273 (2021).
40. Dimitri Semenok (Private Communication).
41. Fratanduono D E *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **124** 015701 (2020).
42. Eremets M I *et al.* *Nat. Phys.* **15** 1246-1249 (2019).
43. Loubeyre P *et al.* *Nature* **577** 631-635 (2020).
44. Gregoryanz E *et al.* *Matter Radiat. Extremes* **5** (2020).
45. Guan P-W *et al.* *arXiv: 2007.15613* (2020).
46. Wang H *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **126** 117002 (2021).
47. Yan J *et al.* *arXiv: 2104.03610* (2021).
48. Bykova E *et al.* *Phys. Rev. B* **103** L140105 (2021).
49. Laniel D *et al.* *Phys. Rev. B* **102** (2020).
50. Allen P B *et al.* *Phys. Rev. B* **12** 905-922 (1975).
51. Ge Y *et al.* *Mater. Today Phys.* **15** 100330 (2020).
52. Hu S X *et al.* *arXiv: 2012.10259* (2020).
53. Wang T *et al.* *arXiv: 2104.03710* (2021).
54. Hirsch J E *et al.* *Nature* **596** E9-E10 (2021).
55. Bloch F. *Zeitschrift fuer Physik* **59** 208 (1930).
56. Grüneisen E. *Ann. Phys.* **408** 530-540 (1933).
57. Liu L *et al.* *Phys. Rev. B* **99** 140501 (2019).
58. Tsuppayaakorn-aek P *et al.* *Mater. Res. Express* **7** 086001 (2020).
59. Quan Y *et al.* *Phys. Rev. B* **93** 104526 (2016).
60. Guigue B *et al.* *Phys. Rev. B* **102** 014107 (2020).
61. Gor'kov L P. in *Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors* (eds Bennemann K. H. & Ketterson John B.) 201-224 (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
62. Shen G *et al.* *Rep. Prog. Phys.* **80** 016101 (2016).
63. Schultz E *et al.* *High Pressure Res.* **25** 71-83 (2005).
64. Dubrovinsky L *et al.* *High Pressure Res.* **30** 620-633 (2010).
65. Dubrovinskaia N *et al.* *Phys. Scr.* **93** 062501 (2018).
66. Ji C *et al.* *Nature* **573** 558-562 (2019).
67. Snider E *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **126** 117003 (2021).
68. Holtgrewe N *et al.* *High Pressure Res.* **39** 457-470 (2019).
69. Capitani F *et al.* *Nat. Phys.* **13** 859-863 (2017).
70. Rosa A D *et al.* *High Pressure Res.* **40** 65-81 (2020).
71. Talantsev E F. *Supercond. Sci. Technol.* **33** 094009 (2020).
72. Talantsev E F *et al.* *Supercond. Sci. Technol.* **34** 064001 (2021).
73. Peña-Alvarez M *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 4910-4916 (2021).

74. Koshoji R *et al.* *Phys. Rev. E* **103** 023307 (2021).
75. Koshoji R *et al.* *Phys. Rev. E* **104** 024101 (2021).
76. Weir C E *et al.* *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem* **63A** 55-62 (1959).
77. Mao H K. *Science* **200** 1145 (1978).
78. Flores-Livas J A *et al.* *Phys. Rep.* **856** 1-78 (2020).
79. Guo J *et al.* *Adv. Mater.* **31** e1807240 (2019).
80. Dubrovinskaia N *et al.* *Sci. Adv.* **2** e1600341 (2016).
81. Boehler R *et al.* *High Pressure Res.* **24** 391-396 (2004).
82. Chellappa R S *et al.* *J. Chem. Phys.* **131** 224515 (2009).
83. Song Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14524-14547 (2013).
84. Potter R G *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118** 7280-7287 (2014).
85. Gutowski M S *et al.* *Chem. World* (2006).
86. Frueh S *et al.* *Inorg. Chem.* **50** 783-792 (2011).
87. Ashcroft N W. *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002-187001-187002-187004 (2004).
88. Hanyu L *et al.* *PNAS* **6990** 5 (2017).
89. Heil C *et al.* *Phys. Rev. B* **99** (2019).
90. Kvashnin A G *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 43809-43816 (2018).
91. Chen W *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **127** 117001 (2021).
92. Li B *et al.* *J. Appl. Phys.* **126** 235901 (2019).
93. Esfahani M M D *et al.* *Sci. Rep.* **6** 22873 (2016).
94. Hong F *et al.* *arXiv:2101.02846* (2021).
95. Flores-Livas J A *et al.* *Phys. Rev. B* **93** 020508 (2016).
96. Drozdov A P *et al.* *arXiv:1508.06224* (2015).
97. Hou P *et al.* *RSC Adv.* **5** 5096-5101 (2015).
98. Goncharenko I *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **100** 045504 (2008).
99. Hou P *et al.* *Phys. Rev. B* **103** 134305 (2021).
100. Wang H *et al.* *PNAS* **109** 6463-6466 (2012).
101. Ma L *et al.* *arXiv:2103.16282v2* (2021).
102. Zheng X H *et al.* *Solid State Commun.* **331** 114295 (2021).
103. Jia Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503 (2008).
104. Errea I *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **114** 157004 (2015).
105. Errea I *et al.* *Nature* **578** 66-69 (2020).
106. Errea I *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **111** 177002 (2013).
107. Shapeev A V. *Multiscale Model. Simul.* **14** 1153-1173 (2016).
108. Ladygin V V *et al.* *Comput. Mater. Sci.* **172** 109333 (2020).
109. Podryabinkin E V *et al.* *Comput. Mater. Sci.* **140** 171-180 (2017).
110. Dickey J M *et al.* *Phys. Rev.* **188** 1407-1418 (1969).
111. Semenok D V *et al.* *Mater. Today* (2021).
112. Migdal A B. *Sov. Phys. JETP* **34** 996 (1958).
113. Eliashberg G M. *Sov. Phys. JETP* **11** 696 (1959).
114. Kruglov I A *et al.* *Phys. Rev. B* **101** 024508 (2020).
115. Kostrzewa M *et al.* *Sci. Rep.* **8** 11957 (2018).
116. Lüders M *et al.* *Phys. Rev. B* **72** 024545 (2005).
117. Marques M A L *et al.* *Phys. Rev. B* **72** 024546 (2005).
118. Tsutsumi K *et al.* *Phys. Rev. B* **102** 214515 (2020).
119. Floris A *et al.* *Phys. C* **456** 45-53 (2007).
120. Sanna A *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **125** 057001 (2020).
121. Flores-Livas J A *et al.* *Eur. Phys. J. B* **89** (2016).
122. Sanna A *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** (2018).
123. Wang C *et al.* *Phys. Rev. B* **101** 104506 (2020).
124. Giustino F *et al.* *Phys. Rev. B* **76** (2007).
125. Poncé S *et al.* *Comput. Phys. Commun.* **209** 116-133 (2016).
126. Margine E R *et al.* *Phys. Rev. B* **87** 024505 (2013).
127. van der Pauw L J. *Philips Res. Rep.* **13** 1-9 (1958).
128. van der Pauw L J. *Philips Tech. Rev.* **20** 220-224 (1958).
129. Lamichhane A *et al.* *arXiv:2105.06352* (2021).

130. Chen W. (*Private Communication*).
131. Einaga M *et al.* *Nat. Phys.* **12** 835-838 (2016).
132. Huang X *et al.* *Natl. Sci. Rev.* **6** 713–718 (2019).
133. Hong F *et al.* *Chin. Phys. Lett.* **37** (2020).
134. Buhot J. *Conference on Science at Extreme Conditions-2021* (2021).
135. Li Z W *et al.* *Arxiv:2103.16917v2* (2021).
136. Hirsch J E *et al.* *Phys. C (Amsterdam, Neth.)* **587** 1353896 (2021).
137. Hirsch J E *et al.* *Phys. C* **584** 1353866 (2021).
138. Dogan M *et al.* *Phys. C* **583** 1353851 (2021).
139. Hirsch J E *et al.* *Phys. Rev. B* **103** 134505 (2021).
140. Meissner W *et al.* *Naturwissenschaften* **21** 787–788 (1933).
141. Vedenev S I *et al.* *Phys. Rev. B* **87** 134512 (2013).
142. Abdel-Hafiez M *et al.* *Phys. Rev. B* **91** 165109 (2015).
143. Vlasenko V A *et al.* *Supercond. Sci. Technol.* **34** 035019 (2021).
144. Dehmelt H. *Rev. Mod. Phys.* **62** 525-530 (1990).
145. Brorson S D *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **64** 2172-2175 (1990).
146. Mozaffari S *et al.* *Nat. Commun.* **10** 2522 (2019).
147. Sun D *et al.* *arXiv:2010.00160* (2020).
148. Andreev A F. *Sov. Phys. JETP* **19** 1228 (1964).
149. Cao Z-Y *et al.* *arXiv:2103.04070* (2021).